

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie
minérale et analytique
Chimie et électrochimie appliquées

Professeur Werner HAERDI
Dr. Paul TISSOT

**ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE EN
MILIEU NEUTRE DE L'ETAIN ET DE L'ALLIAGE Sn_8Hg ,
COMPARAISON AVEC L'AMALGAME DENTAIRE**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Huong DO DUC
de Viêt Nam

Thèse N° 1819

1977

Clausthal-Zellerfeld

Bönecké-Druck

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545915_0054

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie
minérale et analytique
Chimie et électrochimie appliquées

Professeur Werner HAERDI
Dr. Paul TISSOT

**ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE EN
MILIEU NEUTRE DE L'ETAIN ET DE L'ALLIAGE Sn_8Hg ,
COMPARAISON AVEC L'AMALGAME DENTAIRE**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Huong DO DUC

de Viêt Nam

Thèse N° 1819

Clausthal-Zellerfeld

Böneck-Druck

1978

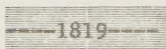


de Messieurs
La faculté des sciences, sur le préavis du professeur W. HAERDI, professeur
ordinaire et P. TISSOT, chargé de cours, co-directeurs de thèse et
J.-M. MEYER, professeur (Faculté de Médecine)

autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les
propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le , 1er juillet 19 77

Thèse



Le Doyen :

Jean Muller
Jean MULLER

Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées dans les laboratoires de chimie et d'électrochimie appliquées en collaboration avec les laboratoires de technologie des matériaux de la section de médecine dentaire de l'Université de Genève.

Je remercie les professeurs R. Monnier et J.N. Nally de m'avoir permis d'effectuer une thèse dans leurs laboratoires.

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude au docteur P. Tissot pour sa disponibilité, ses judicieux conseils et pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de mes recherches.

Je remercie également les professeurs W. Haerdi et J.M. Meyer ainsi que le docteur J. Augustynski pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

A MA MERE

A LA MEMOIRE DE MON PERE

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	1
1.1. Aperçu historique	1
1.2. L'amalgame dentaire	1
1.3. Aperçu bibliographique sur la corrosion de l'amalgame dentaire	3
2. METHODES ELECTROCHIMIQUES UTILISEES	4
2.1. Enregistrement de la tension de l'électrode en fonction du temps	4
2.2. Courbes de polarisation potentiostatiques	5
2.3. Courbes potentiostatiques transitoires	6
2.4. Voltamétrie cyclique	6
2.5. Courbes intentiostatiques transitoires	8
2.6. Electrode à disque tournant (RDE)	10
2.7. Electrode à disque et anneau tournants (RRDE)	11
3. PARTIE EXPERIMENTALE	13
3.1. Préparation des alliages	13
3.2. Préparation des électrodes	15
3.3. Cellules d'électrolyse	21
3.4. Solutions utilisées	24
3.5. Méthodes d'analyse et d'examen	24
4. RESULTATS ET DISCUSSION	26
4.1. Etude micrographique	26
4.2. Comportement électrochimique de l'amalgame et de ses composants en milieu chlorure	26
4.2.1. Tensions de corrosion	26

4.2.2. Courbes de polarisation potentiostatique	31
4.2.3. Courbes intentiostatiques transitoires	35
4.2.4. Discussion	41
4.3. Comportement électrochimique de l'étain, de gamma-2 et de l'amalgame en milieu phosphate	49
4.3.1. Tensions de corrosion	49
4.3.2. Courbes de polarisation potentiostatique	49
4.3.3. Courbes potentiostatiques transitoires	51
4.3.4. Voltamétrie cyclique	53
4.3.5. Courbes intentiostatiques transitoires	63
4.3.6. Electrode à disque tournant	68
4.3.7. Electrode à disque et anneau tournants	74
4.3.8. Discussion	85
5. CONCLUSION	96
BIBLIOGRAPHIE	99

1. INTRODUCTION

1.1 Aperçu historique (1)

L'action du mercure sur les métaux a été étudiée dès l'Antiquité, toutefois, l'utilisation d'une "pâte d'argent", c'est-à-dire d'un mélange d'argent et de mercure, pour réaliser des obturations permanentes en art dentaire, ne remonte qu'au XIXe siècle. Durant la moitié du XIXe siècle de nombreuses recherches furent entreprises pour améliorer les qualités de l'amalgame, principalement par T. Evans, E. Townsend et T.F. Flagg. En 1895 commença la publication des importants travaux de G.V. Black, dont les recherches restent, aujourd'hui encore, à la base de nos connaissances quant à la composition et à l'utilisation de l'amalgame dentaire. Black a en particulier montré que la composition optimale pour l'alliage dentaire est d'environ 75% atomique d'argent et 25% d'étain. En 1929, l'American Dental Association(ADA) adopta, en conclusion de travaux de recherches exécutés par le National Bureau of Standards, la spécification No 1 concernant l'amalgame et fixant les exigences auxquelles il doit répondre et que nous allons passer en revue dans le chapitre suivant.

1.2 L'amalgame dentaire

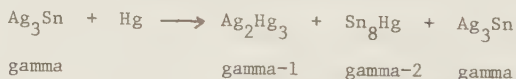
L'amalgame est le matériau le plus utilisé pour les travaux de restauration, qui constituent l'une des occupations principales du dentiste. L'amalgame dentaire est obtenu par trituration manuelle ou mécanique de mercure liquide avec une limaille plus ou moins fine d'alliage argent-étain additionné de cuivre et/ou de zinc. Selon les spécifications de l'A.D.A.(2) l'alliage à amalgame doit avoir la composition suivante :

Spécifications ADA	Alliages commerciaux
Ag min. 65 % poids	de 67 à 70 %
Sn max. 29 % "	de 25,3 à 27,7 %
Cu max. 6 % "	de 0 à 5,2 %
Zn max. 2 % "	de 0 à 1,7 %
Hg max. 3 % "	

Un amalgame correctement trituré et condensé doit être conforme aux prescriptions concernant la modification de volume (expansion, contraction), la résistance à la compression, le fluage (déformation continue de l'amalgame sous l'action d'une contrainte maintenue constante), etc...

L'alliage à amalgame est formé principalement du composé intermétallique Ag_3Sn ou phase gamma à structure orthorhombique (26,85 % poids d'étain, voir fig.6c) et de phases secondaires en faible proportion: Cu_3Sn ou Cu_6Sn_5 (3,4). Lors de la trituration, le mercure réagit à la surface des particules de Ag_3Sn pour former deux nouvelles phases: Ag_2Hg_3 ou phase gamma-1 à structure cubique centrée (70 à 71 % d'argent) et Sn_8Hg ou phase gamma-2 à structure hexagonale (82 à 91 % d'étain) (fig. 6a et 6b). La trituration arrache au fur et à mesure cette première couche, permettant ainsi à la réaction de se poursuivre. On obtiendra finalement une matrice de phase gamma-1 et gamma-2 entourant des particules de phase gamma n'ayant pas réagi.

La réaction d'amalgamation peut s'écrire (5-9) :



La masse plastique obtenue par trituration est condensée dans la cavité à obturer; cette condensation permet d'éliminer l'excès du mercure, et l'amalgame passe progressivement de l'état plastique à l'état rigide définitif.

Des travaux récents ont montré que la phase riche en étain (gamma-2) n'est pas discontinuë mais forme un réseau continu à travers la matrice de l'amalgame (10,11). Cette phase étant la plus sensible à la corrosion, une attaque même superficielle pourra donc se propager en profondeur jusqu'à la disparition complète de la phase gamma-2. De nombreuses recherches ont été effectuées dans le but de supprimer la phase gamma-2, citons le remplacement partiel de l'argent par l'or (12) et les alliages à phases dispersées (dispersion alloy, (13)). L'utilisation du gallium a été également étudiée (14).

1.3 Aperçu bibliographique sur la corrosion de l'amalgame dentaire

La présence dans la cavité buccale de restaurations métalliques et d'un électrolyte relativement agressif, la salive, peut provoquer divers phénomènes de corrosion qui ont été très étudiés (15-17). Cette corrosion est influencée par la nature hétérogène de l'amalgame dentaire, par la présence de restaurations métalliques différentes, par des phénomènes d'aération différentielle (18,19), par la qualité de la salive (20), par la conductivité des tissus présents (21,22). Tous les auteurs s'accordent à dire que c'est la phase gamma-2 qui est le siège de la corrosion. La figure 6b représente le diagramme binaire Sn-Hg (23). On voit que le domaine d'existence du composé intermétallique, identique à gamma-2 dans les amalgames dentaires (24), s'étend de 88 à 93 % atomique d'étain. Les alliages Sn-Hg ont fait l'objet de quelques travaux dans le domaine de la corrosion (25-27), sans rapport direct avec l'amalgame dentaire. Guthrow et coll. (28) ont comparé le comportement anodique dans la salive des phases gamma, gamma-1, gamma-2 et de l'amalgame par polarisation anodique, et montré la plus grande activité de gamma-2. Ces résultats sont confirmés par Johnson (29), Sarkar (30,31), Wagner (32), Kyselova (33) et Otani (34). Selon Marek (35) la phase gamma-1 contenant de l'étain

dissous se comporterait de la même façon que la phase gamma-2. Ces résultats sont en contradiction avec ceux trouvés par Sarkar (36).

L'influence de la proximité d'une restauration en or sur la corrosion des amalgames a été étudiée par Schoonover et coll. (37), Fusayama et coll. (38), Matono (39) et Von Fraunhofer (40).

L'amalgame présente, dans une certaine mesure, un phénomène de passivation dû à la formation d'une couche protectrice. Cet aspect a été étudié par Carter et coll. (41) et Nagai (42). Do Duc et coll. (43) ont examiné le comportement de la phase gamma-2 par des méthodes intentiostatiques transitoires. Une même étude portant sur l'amalgame dentaire a été publiée récemment par Abadir (44). Citons enfin les travaux sur l'influence d'additifs à l'amalgame tels que Zn (45,46), SnF_2 (47), de la durée de la trituration (48,49), de la forme de l'alliage de départ (50), de la présence de certains gaz dans l'électrolyte (41), de l'état de surface de l'amalgame (41,51,52), de la teneur en Hg (53), de la présence dans la salive de sulfures (54) ou de sulfite (55). Notons que la plupart de ces travaux ont été réalisés au moyen de méthodes électrochimiques lentes qui ne permettent pas l'étude détaillée du mécanisme de la corrosion.

2. METHODES ELECTROCHIMIQUES UTILISEES

2.1. Enregistrement de la tension de l'électrode en fonction du temps (56)

L'étude de la variation de la tension d'un métal au cours du temps est une méthode très simple qui permet de tirer certaines conclusions sur la corrosion de ce métal dans les conditions de l'expérience. La méthode consiste à mesurer la variation de la tension entre un métal et une électrode de référence, au moyen d'un enregistreur à très forte impédance d'entrée; la tension mesurée est encore appelée tension de repos ou

de corrosion du métal. Il faut remarquer qu'il n'existe aucune relation directe entre cette tension et la vitesse de corrosion ; cependant, la valeur de la tension est fonction de divers paramètres (nature de l'électrolyte, pH, atmosphère gazeuse, etc...) donc une première indication quant à la résistance à la corrosion du métal considéré.

Si la courbe $E_{\text{corr}} = f(t)$ décroît vers des valeurs négatives, on peut conclure, dans de nombreux cas, que la surface des régions anodiques augmente, par suite de la porosité ou de la rupture du film protecteur recouvrant le métal. Dans le cas d'une augmentation de la tension vers des valeurs positives, il s'agit souvent du renforcement de la couche protectrice, c'est-à-dire d'une passivation du métal. Dans la plupart des cas, on obtient après un temps plus ou moins long une tension de corrosion stationnaire, qui correspond à un équilibre entre les réactions de corrosion et de passivation à la surface du métal. Lorsque les courbes $E_{\text{corr}} = f(t)$ présentent des extremums, leur interprétation est souvent impossible et ne permet que de prévoir si un métal pourra se passiver dans un milieu corrosif déterminé.

2.2. Courbes de polarisation potentiostatique

Ces courbes sont obtenues en faisant varier la tension de l'électrode dans le sens anodique à partir de sa valeur au repos et en enregistrant le courant entre l'électrode étudiée et une contre-électrode en platine. Afin de se rapprocher le plus possible des conditions quasi-stationnaires, ces courbes sont enregistrées en balayant la tension suffisamment lentement pour que le courant atteigne une valeur stable.

Les courbes tension-courant permettent de mettre en évidence les phénomènes de passivation par formation d'une couche protectrice à la surface de l'électrode, et éventuellement de transpassivation à des tensions plus élevées.

2.3 Courbes potentiostatiques transitoires

Cette méthode consiste à imposer une tension constante à l'électrode et à observer la variation du courant avec le temps. L'allure générale des courbes obtenues à différentes surtensions nous permet de mettre en évidence divers comportements. Les cas les plus typiques observés lors de ces mesures sont présentés schématiquement ci-dessous.

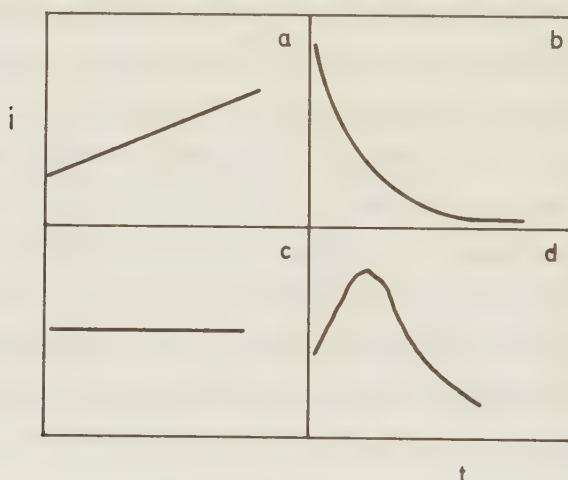


Figure 1. Allure générale des courbes potentiostatiques transitoires
a) dissolution, b) passivation, c) équilibre entre dissolution et formation d'un film, d) nucléation et croissance d'un film.

2.4 Voltamétrie cyclique

Cette méthode potentiométrique consiste à faire varier la tension de l'électrode linéairement et réversiblement entre les limites E_i et E_f choisies arbitrairement. La différence entre ces tensions dE est appelée amplitude, et l'on utilise diverses vitesses de balayage $v = dE/dt$. L'allure de la réponse $i = f(E)$ est représentée sur la figure 2.

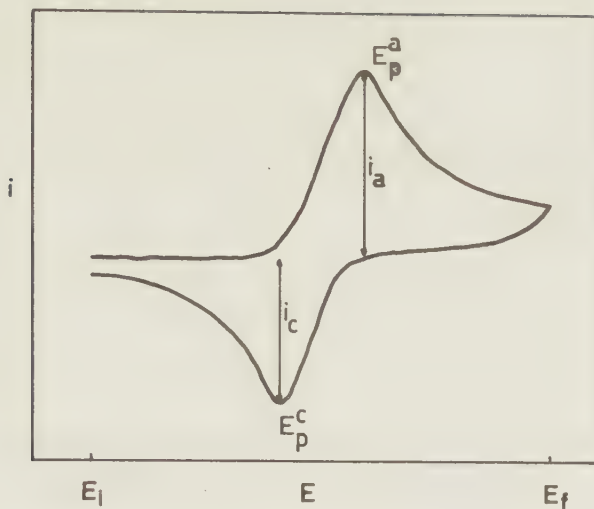


Figure 2. Allure générale d'une courbe voltamétrique.

Les pics observés sont produits par les effets combinés du transfert de matière par diffusion et de la consommation progressive de l'espèce électrochimiquement active dans la couche de diffusion. Chaque pic est défini par le courant du pic I_p , la tension du sommet du pic E_p et la différence $E_p - E_{p/2}$ entre la tension du sommet du pic et la tension à mi-hauteur.

Si la vitesse du transfert d'électrons est rapide, le courant du pic est donné par la relation :

$$I_p = k n^{3/2} A D_x^{1/2} C_x v^{1/2}$$

Dans le cas d'une vitesse lente par rapport à la vitesse de balayage, la réaction est dite irréversible et le courant du pic est donné par la formule :

$$I_p = k' n (\alpha n_a)^{1/2} A D_x^{1/2} C_x v^{1/2}$$

- k, k' : coefficients numériques dépendant de la température
 n : nombre total d'électrons échangés
 n_a : nombre d'électrons échangés jusqu'à, et y compris, l'étape déterminante de vitesse
 α : coefficient de transfert
 A : surface de l'électrode
 D_x : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
 C_x : concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive
 v : vitesse de balayage

L'intérêt principal de la voltamétrie cyclique réside dans le fait qu'elle peut fournir des renseignements sur un mécanisme complexe comportant plusieurs étapes chimiques et électrochimiques ; la variation en fonction de la vitesse de balayage de divers paramètres, par exemple E_p et I_p , permet de tirer des conclusions qualitatives quant au mécanisme de la réaction (57,58). Dans certains cas, il est également possible de déterminer les constantes de vitesse des diverses étapes (59).

L'application de la voltamétrie cyclique dans l'étude de la corrosion est limitée par le fait que l'électrode elle-même est consommée au cours du processus, ce qui modifie la surface et les phénomènes de diffusion dans le voisinage de celle-ci. De plus, il se forme souvent des produits de corrosion insolubles, ce qui modifie également le transfert de matière.

2.5 Courbes intentiostatiques transitoires

Ces courbes sont obtenues en imposant un courant constant et en enregistrant la variation de la tension de l'anode au cours du temps ; l'allure générale des courbes obtenues est présentée sur la figure 3. La tension initiale, après une augmentation rapide correspondant à la

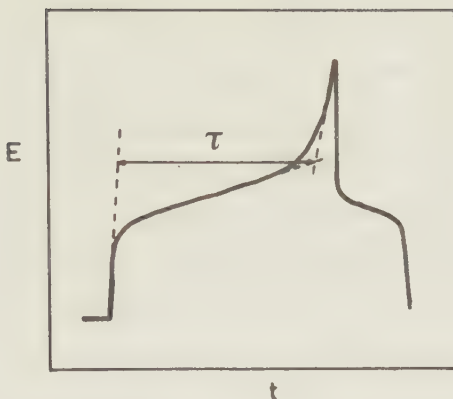


Figure 3. Allure générale d'une courbe intentiostatique transitoire (anodique et cathodique).

charge de la double couche, augmente lentement, à cause de l'augmentation de la polarisation de concentration au voisinage de l'électrode. Après un temps τ appelé temps de passivation, la tension augmente à nouveau brusquement par suite de la passivation.

On observe souvent que le produit $i\tau^{\frac{1}{2}}$ est à peu près constant dans un large domaine de courant. La limitation du courant peut être due à la saturation de la solution par les produits de dissolution et formation d'un précipité (60-62), ou à la précipitation d'un hydroxyde, d'un oxyde ou d'un sel basique à cause de l'augmentation locale du pH au voisinage de l'anode (63). Par analogie avec l'équation de Sand utilisée en chronopotentiométrie, la relation $i\tau^{\frac{1}{2}} = \text{cte}$ suggère que la diffusion joue un rôle déterminant dans l'établissement de l'état limitant le courant (64). En interrompant brusquement le courant ou en imposant un courant cathodique, on observe également une variation de la tension de l'anode qui peut fournir des renseignements quant à la nature des espèces formées lors de l'impulsion anodique.

2.6 Electrode à disque tournant (RDE)

Une réaction électrochimique globale implique non seulement une réaction de transfert de charge à l'interface électrode-solution mais aussi le déplacement des différentes espèces au sein de la solution vers la surface d'électrode ou vice versa. Par conséquent, l'interprétation des résultats expérimentaux est seulement possible si l'on tient compte aussi bien du processus de transfert de matière (diffusion, migration, convection) que des réactions se passant à l'interface électrode-solution.

L'électrode à disque tournant, schématiquement représentée sur la figure suivante

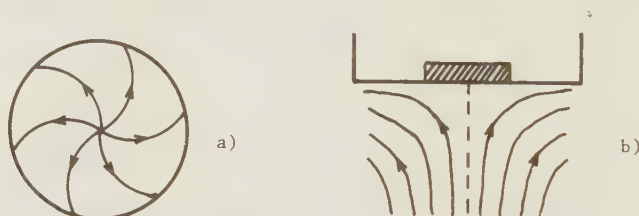


Figure 4. Lignes d'écoulement schématique près de la surface du disque (a) et en dessous du disque (b) pour un système à disque tournant.

constitue un système de diffusion convective pour lequel le calcul du flux hydrodynamique a été complètement résolu par Levich (65), sous certaines conditions.

A la surface du disque en rotation s'établit une couche limite hydrodynamique d'épaisseur δ_0 dans laquelle l'électrolyte est animé d'un mouvement provoquant son éjection du centre vers les bords. Au contact immédiat de l'électrode, dans des conditions d'écoulement laminaire, une pellicule de liquide est entraînée par la rotation du fait de la viscosité; cette couche appelée couche limite de diffusion, est donc stationnaire par rapport au disque et son épaisseur δ est donnée par la relation

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$

δ = épaisseur en cm

D = coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$

ν = viscosité cinématique en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$

ω = vitesse angulaire en radians sec^{-1}

Si une réaction électrochimique est contrôlée par le transfert de matière à travers la couche limite de diffusion, le courant limite I_L sera donné par

$$I_L = 0,62 n F A C_x D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

Il est important de remarquer que l'épaisseur δ étant constante sur toute la surface du disque, le courant sera également constant sur toute la surface, contrairement à ce que l'on observe dans le cas d'une électrode immobile dans un fluide en mouvement.

2.7 Electrode à disque et anneau tournants (RRDE)

Ce système au voisinage duquel l'écoulement hydrodynamique est identique à celui décrit précédemment, est constitué par deux électrodes de travail, comme indiqué sur la figure 5, le disque et l'anneau étant séparés par un isolant.

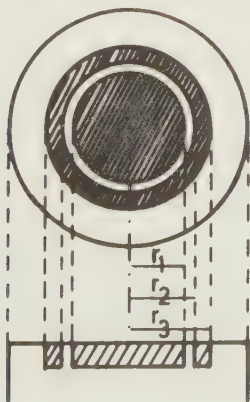


Figure 5.

Electrode à disque et anneau tournants.

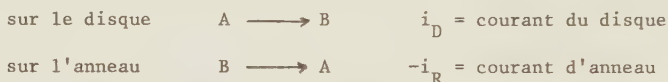
r_1 : rayon du disque

r_2 : rayon intérieur de l'anneau

r_3 : rayon extérieur de l'anneau

La tension du disque et de l'anneau peut être contrôlée indépendamment, de telle sorte que les espèces formées sur le disque et éjectées vers l'anneau peuvent être réduites ou oxydées sur celui-ci. Le courant mesuré sur l'anneau fournit donc des indications supplémentaires concernant les réactions se déroulant sur le disque.

Soient les deux réactions inverses suivantes



On définit un facteur de collection $N = i_R/i_D$, et un facteur d'écran (shielding efficiency) $S = i_R/i_R^0$ où i_R^0 est le courant d'anneau que l'on observe lorsqu'aucune réaction n'a lieu sur le disque.

Le calcul montre que le rapport i_R/i_D dépend uniquement des dimensions relatives du disque (r_1) et de l'anneau (r_2, r_3) (66). Il est indépendant de la vitesse de rotation du système disque-anneau, et peut être calculé au moyen d'une équation faisant intervenir α et β

où α caractérise la distance inter-électrode

$$\alpha = (r_3/r_1)^3 - 1$$

et β caractérise l'épaisseur de l'anneau

$$\beta = (r_3/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3$$

Le calcul montre aussi que le facteur S dépend uniquement de la géométrie de l'électrode

$$S = 1 - N \beta^{-2/3}$$

Une électrode avec une valeur de S aussi petite que possible serait souhaitable ; on tend vers une faible valeur de S si le système disque-anneau possède une faible distance inter-électrode et un anneau mince.

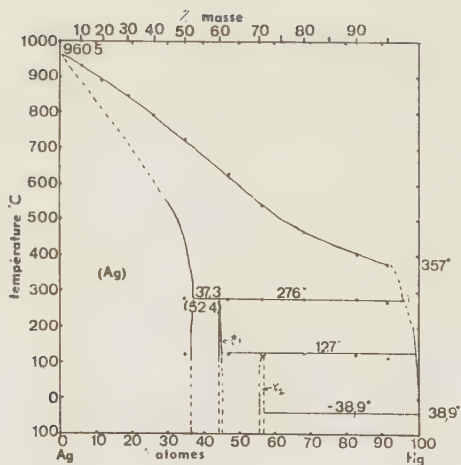
La méthode disque-anneau présente un très grand intérêt dans diverses études. Elle permet notamment :

- d'observer la formation (chimique ou électrochimique) d'espèces instables lorsque leur durée de vie est du même ordre de grandeur que le temps de transfert du disque à l'anneau.
- de déterminer les courants partiels correspondant à deux réactions parallèles susceptibles de se dérouler sur le disque. C'est le cas de la dissolution anodique des alliages.
- de déterminer dans quelle proportion l'espèce B formée s'adsorbe (ou forme un dépôt insoluble) sur le lieu même de sa formation, c'est-à-dire le disque.

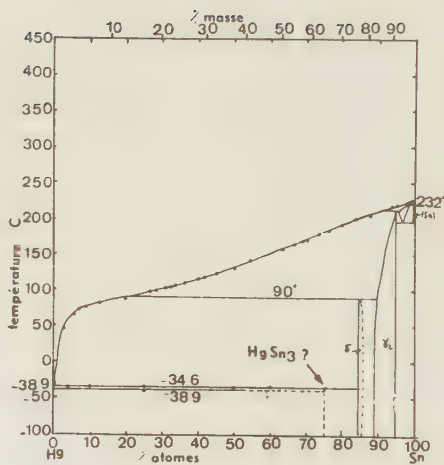
3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Préparation des alliages

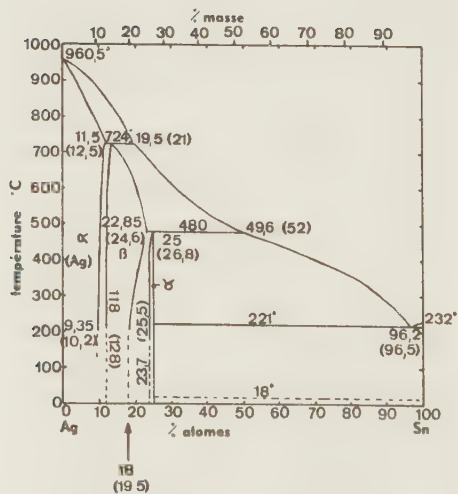
Pour la préparation des trois phases principales présentes dans un amalgame dentaire, Ag_3Sn ou phase γ , Ag_2Hg_3 ou phase γ_1 et Sn_8Hg ou phase γ_2 , nous avons utilisé de l'étain à 99,999% (Fluka puriss), de l'argent à 99,999% (Fluka puriss) et du mercure à 99,9999% (Fluka puriss). Les trois diagrammes de phases binaires sont représentés à la page 14. Les alliages ont été préparés par pesée des métaux dans les proportions requises, et fusion dans un tube scellé sous vide. Dans le cas de l'alliage Sn_8Hg , nous avons utilisé un tube de pyrex, dans les deux autres cas un tube en quartz. Afin d'éviter une trop grande volatilisation de mercure lors de la préparation de Ag_2Hg_3 , nous avons introduit dans le tube une baguette de quartz afin de réduire le volume vide (67). Le tableau suivant donne les résultats de l'analyse pondérale ainsi que les températures de préparation et de recuit d'homogénéisation; la durée du recuit était de 24 heures pour Ag_3Sn , et de 18 jours pour Ag_2Hg_3 et Sn_8Hg .



(a)



(b)



(c)

Figure 6. Diagramme d'équilibre
argent-mercure (a), mercure-
étain (b) et argent-étain (c)

Tableau 1 . Composition des alliages préparés.

Alliage	T ^o de préparation	T ^o de traitement	% Ag	% Sn	% Hg
Ag ₃ Sn	980	400	73,3	26,5	-
Ag ₂ Hg ₃	550	110	25,3	-	74,6
Sn ₈ Hg	240	100	-	85,3	14,5

T^o (°C), % poids

Dans ce dernier cas, nous avons fait un spectre de rayons X Debye-Scherrer sur une portion de l'alliage réduit en poudre. Les raies obtenues correspondent à celles indiquées dans la littérature (8) pour la phase hexagonale Sn₈Hg et pour la phase gamma-2 de l'amalgame dentaire. Nous avons préparé les amalgames par trituration mécanique de 5 portions d'alliage avec 7 parties de mercure, puis condensation immédiate. L'alliage utilisé était le New True Dentalloy (S.S. White Co) sous forme de limaille de dimension moyenne égale à 30 microns. L'analyse de cet alliage nous a donné les résultats indiqués ci-dessous

Ag	71,1 %	poids
Sn	25,6 %	"
Cu	2,2 %	"
Zn	1,1 %	(complément : 100 %)

3.2. Préparation des électrodes

Suivant la méthode électrochimique utilisée, nous avons préparé divers types d'électrodes; dans tous les cas, avant chaque mesure, la surface a été polie sur papiers abrasifs, puis avec de la pâte diamantée de 3 et 1 microns successivement. L'électrode est ensuite rincée à

l'eau distillée, à l'alcool et séchée à l'air. Dans la plupart des cas, une tension de -2 V (v.ECS) a été imposée pendant 1 minute avant la mesure électrochimique; ce traitement permet d'éliminer la couche d'oxyde à la surface de l'électrode et d'obtenir des résultats reproductibles. De plus, les amalgames ont été vieillis pendant au moins une semaine avant leur utilisation

a) électrode à disque tournant

Nous avons utilisé un appareillage semblable à celui décrit par M.E. Hintermann et coll (68), auquel nous avons apporté quelques modifications, principalement pour pouvoir utiliser le même système avec une électrode à disque et anneau. Il s'agit essentiellement de l'adjonction d'un contact électrique perpendiculaire à l'axe de rotation afin de pouvoir mesurer le courant de l'anneau. L'électrode de travail qui est fixée sur l'axe conique d'une turbine à air comprimé, est représentée sur la figure suivante :

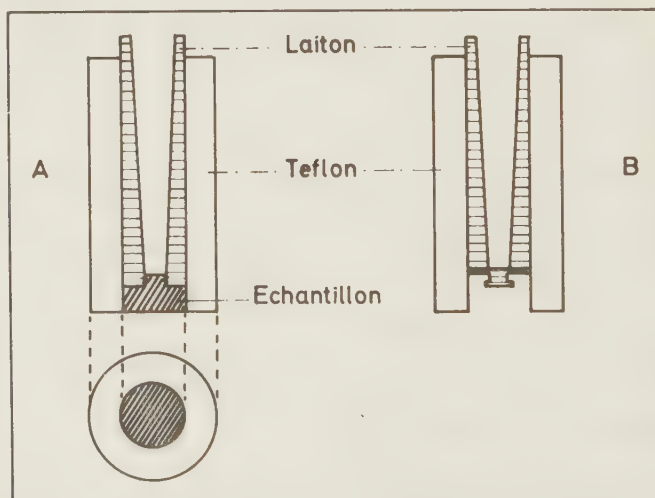


Figure 7. Electrode à disque tournant. A) Sn, Sn_8Hg
B) Amalgame.

La préparation des électrodes de Sn et de Sn_8Hg consiste à visser un cylindre du métal désiré en bout d'un cylindre de laiton percé d'un trou conique. Le barreau ainsi obtenu est tourné à un diamètre d'environ 7,5 mm et forcé dans un tube de téflon alésé à $7 \pm 0,01$ mm et préalablement chauffé à 150°C . Le diamètre extérieur est ensuite tourné à 15 mm, de telle sorte que l'électrode fixée sur l'axe de la turbine ne présente pas une excentricité trop importante. Dans le cas de l'amalgame, il n'est pas possible de visser l'électrode au bout du laiton; l'amalgame est donc condensé dans la cavité formée par le tube de téflon. Une saignée a été pratiquée au bout du cône de laiton afin de retenir l'amalgame (figure 7B).

b) électrode à disque et anneau tournants

Ces électrodes sont préparées de la même manière que celle décrite précédemment. L'électrode ainsi obtenue est ensuite tournée extérieurement à un diamètre de $7,94 \pm 0,03$ mm, ce qui correspond à une épaisseur de téflon de 0,22 mm; ceci constitue la partie centrale de l'électrode. L'anneau, soit en étain, soit en platine, est obtenu en soudant un cylindre d'étain (ou en platine), en bout d'un tube d'acier inox de 12 mm de diamètre, et en alésant le tout à $7,90 \pm 0,01$ mm. Le disque obtenu précédemment est chassé dans ce tube chauffé à 150°C . Le diamètre extérieur est ensuite tourné à environ 10,5 mm, puis introduit dans un tube de téflon alésé à $10,00 \pm 0,01$ mm et chauffé à 150°C . Enfin, l'électrode est tournée à 15 mm.

Sur la figure 8, nous avons représenté un schéma de l'électrode, ainsi qu'une photographie de la surface. Les dimensions des diverses

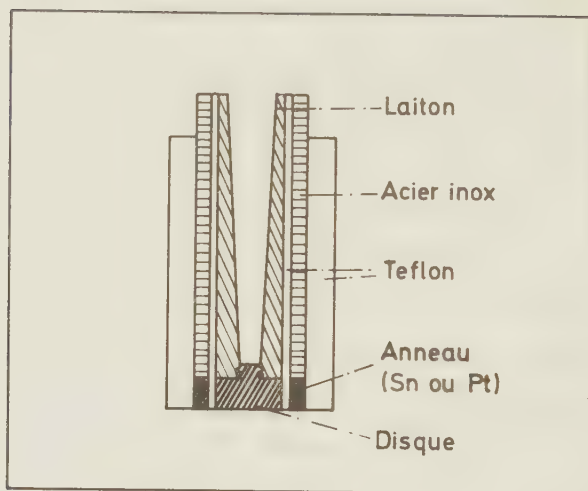


Figure 8a. Schéma de l'électrode à disque et anneau tournants

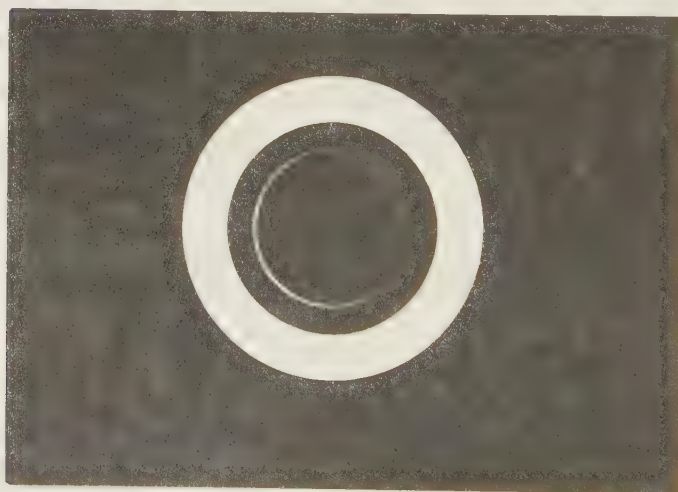


Figure 8b. Surface de l'électrode à disque et anneau tournants

Tableau 2 . Paramètres des électrodes à disque et anneau tournants

RRDE	r_1 (cm)	r_2 (cm)	r_3 (cm)	r_4 (cm)	S_D (cm ²)	S_R (cm ²)	N
[*] Sn-Pt	0,363	0,398	0,525	0,749	0,414	0,368	0,407
Sn-Sn	0,373	0,396	0,524	0,749	0,437	0,370	0,419
Gamma2-Sn	0,374	0,397	0,525	0,751	0,439	0,369	0,418
Amalg-Sn	0,375	0,397	0,525	0,751	0,441	0,370	0,420

* : le premier élément représente le disque et le second l'anneau

r_1 : rayon du disque, r_2 : rayon intérieur de l'anneau, r_3 : rayon extérieur de l'anneau

r_4 : rayon total de l'électrode (avec entourage en téflon).

S_D : surface du disque, S_A : surface de l'anneau, N : facteur de collection calculé

électrodes à disque et anneau sont indiquées dans le tableau 2 ,
ainsi que les coefficients de collection calculés.

c) électrodes diverses

Au cours de ce travail, nous avons également utilisé des électrodes
fixes, représentées sur la figure suivante

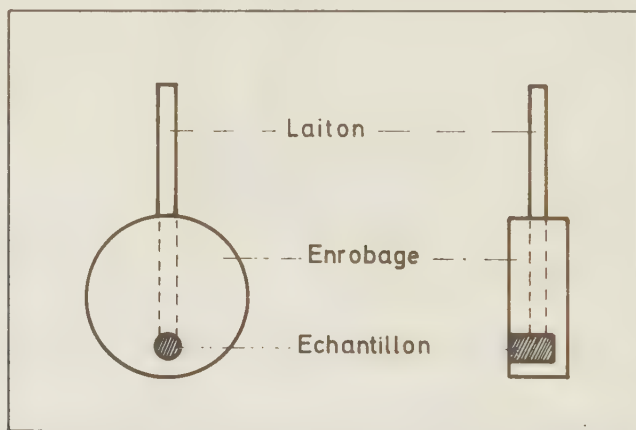


Figure 9. Schéma de l'électrode fixe.

Il s'agit d'un barreau de 5 mm de diamètre enrobé dans une résine; le
contact électrique est assuré par une tige de laiton vissée dans l'électrode.
L'amalgame est directement condensé dans une cavité percée dans la
matière plastique. La surface géométrique de ces électrodes est de
 $0,196 \text{ cm}^2$.

Pour l'examen des échantillons à la microsonde, nous avons utilisé le
dispositif représenté à la figure 10

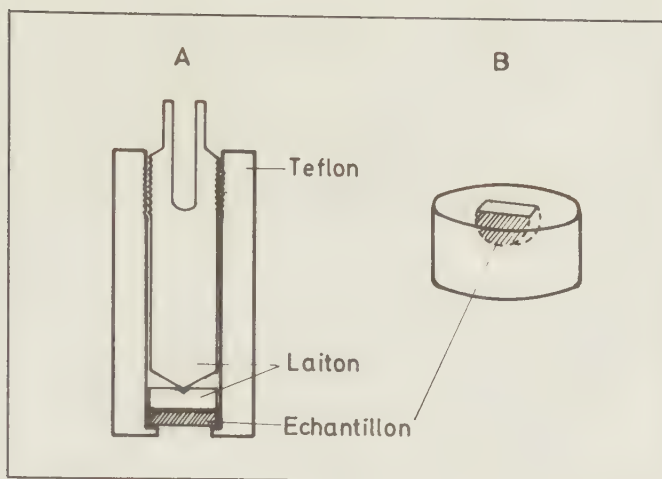


Figure 10. Dispositif utilisé pour l'analyse des échantillons à la microsonde. A) Porte échantillon. B) Échantillon enrobé.

Ce dispositif permet de polariser l'électrode dans les conditions désirées et d'examiner ensuite les produits de corrosion.

3.3 Cellules d'électrolyse

La cellule utilisée avec les électrodes tournantes (RDE et RRDE) est représentée sur la figure 11

Elle est constituée par un réacteur à double parois qui permet une thermostatisation à 37°C . Son volume utile est de 250 ml. La partie supérieure comprend un rodage plan et un couvercle en PVC. La partie inférieure comporte un passage muni d'un joint "Torion" qui permet l'introduction d'un capillaire relié à une électrode de référence au calomel. Cette cellule comporte encore une entrée de gaz, une contre électrode constituée par une plaque de platine (5x5 cm) percée d'un trou et une électrode de travail fixée sur l'axe d'une turbine à air comprimé qui permet de la faire tourner à vitesse variable, de 150 à 10.000 tours par minute.

L'immersion de l'électrode de travail est d'environ 4-5 mm au-dessous

- 1: Electrode de travail
- 2: Contre électrode (Pt)
- 3: Electrode de référence au calomel (ECN)
- 4: Entrée de gaz

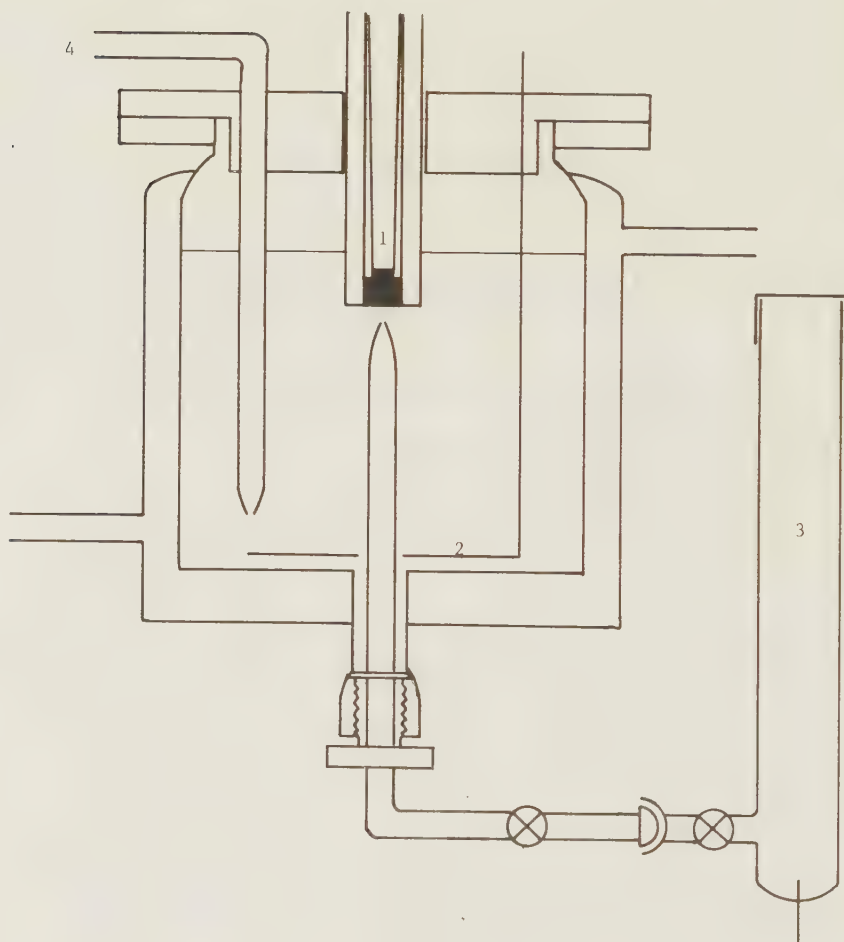


Figure 11. Cellule d'électrolyse pour électrodes tournantes (RDE et RRDE).

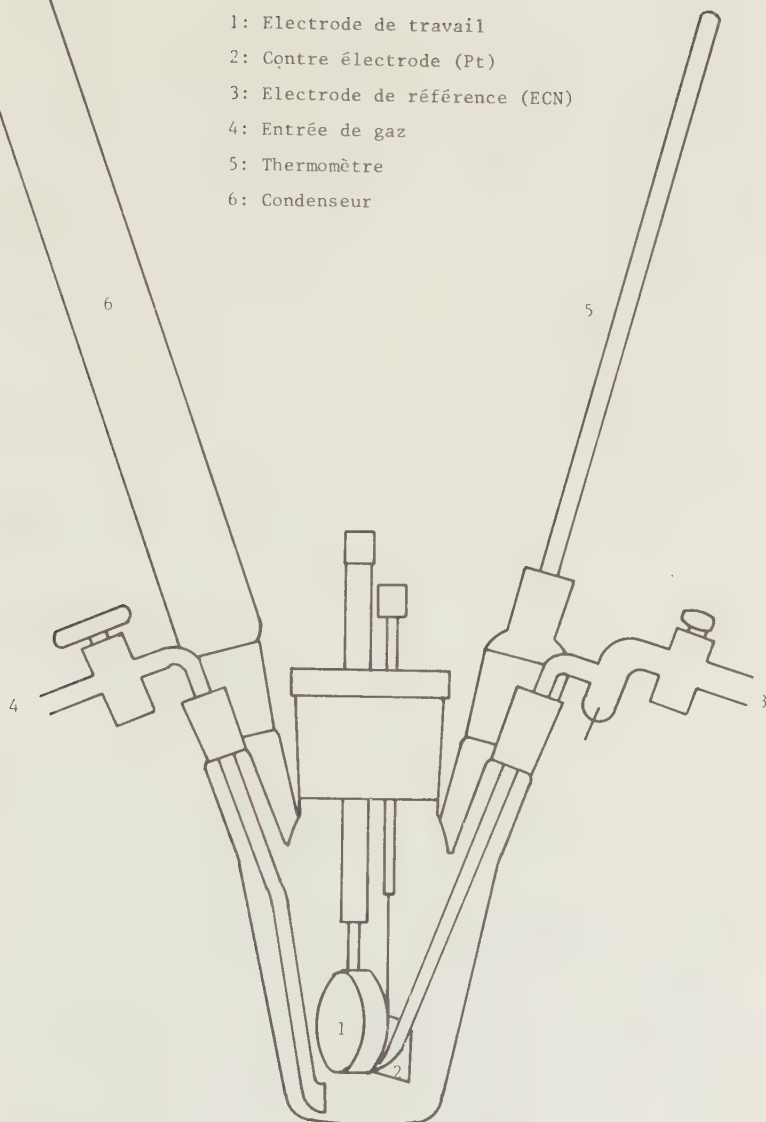


Figure 12. Cellule d'électrolyse pour électrodes fixes.

du niveau de la solution. La distance entre la contre-électrode et l'électrode de travail est d'environ 4,5 cm. Lors des mesures avec l'électrode à disque et anneau, nous avons utilisé une seconde contre-électrode en platine, disposée autour de l'électrode de travail et d'une surface de 10 cm^2 . La cellule utilisée lors des mesures avec l'électrode fixe est représentée sur la figure 12. Il s'agit d'un ballon à sulfuration de 350 ml à 5 cols. La surface de la contre-électrode est de 2 cm^2 . Cette cellule est thermostatisée par immersion dans de l'eau à 37°C ; un dispositif de barbotage de gaz et un réfrigérant à reflux permettent de faire des mesures en présence de différents gaz

3.4 Solutions utilisées

Au cours de ce travail, nous avons utilisé les solutions suivantes:

- A) milieu chlorure : 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M de NaCl dans l'eau.
- B) milieu phosphate : 10^{-2} , 10^{-1} et 1M de KH_2PO_4 + Na_2HPO_4 . Le pH de ces solutions est tamponné à 6,7
- C) milieu chlorure tamponné : 10^{-1} M de NaCl dans la solution précédente à 10^{-1} M

Toutes ces solutions ont été préparées par dissolution de sels purs (Merck p.a.) dans de l'eau bidistillée. Avant chaque mesure électrochimique, nous avons thermostatisé l'électrolyte à 37°C et fait barboter de l'azote pur (N 45) pendant environ 15 minutes. Dans certains cas, nous avons utilisé du CO_2 au lieu de l'azote.

3.5 Méthodes d'analyse et d'examen

Tous les alliages préparés ont été analysés par voie chimique, au moyen des méthodes suivantes :

- Sn : gravimétrie de SnO
- Ag : gravimétrie de AgCl
- Hg : titration volumétrique par NH_4SCN

De plus, nous avons contrôlé certaines analyses par activation neutronique et dosage de $^{125}\text{m}_{\text{Sn}}$ et $^{197}\text{m}_{\text{Hg}}$

Des examens à la microsonde électronique nous ont permis de déterminer avec précision la structure hétérogène de l'amalgame ainsi que la nature des produits formés lors des traitements anodiques de divers échantillons.

Le principe de la microsonde est le suivant : l'échantillon solide (fig.10B) est bombardé dans un vide poussé (inférieur à 5.10^{-5} mm Hg) par un faisceau d'électrons hautement énergétiques et convenablement focalisé. La matière émet alors des spectres caractéristiques de RX des éléments présents dans l'échantillon au point considéré. L'analyse de ces spectres à l'aide de spectromètres à RX permet à la fois d'identifier ces éléments et de déterminer leur concentration. La microsonde électronique est de plus munie de dispositifs permettant l'obtention d'image présentant la distribution d'un élément donné dans une région choisie de l'échantillon par un balayage continu de la sonde.

A partir des signaux reçus en cours d'analyse, divers types d'information peuvent être obtenues :

- Images "X" : information sur la distribution élémentaire
- Images "électroniques" :

Electrons rétrodiffusés (haute énergie) : information sur le Z moyen mais aussi sur la topographie de la surface analysée.

Electrons secondaires (basse énergie) : information sur la topographie de la surface balayée avant tout mais aussi sur la distribution du Z moyen.

Electrons absorbés (courant d'échantillon) : information sur la distribution du Z moyen de la surface analysée.

La limite de détection de cette méthode varie suivant l'élément et la composition de la matrice dans laquelle il se trouve. On peut toutefois considérer que, dans la plupart des cas, cette limite se situe autour de 50 ppm. La distribution spatiale de divers éléments présents dans l'échantillon peut être obtenue avec une précision remarquable puisque la résolution optima est de l'ordre du micron.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Etude micrographique

Avant d'entreprendre les essais électrochimiques, nous avons voulu identifier les différentes phases de l'amalgame dentaire. Pour cela nous avons procédé à une étude micrographique des échantillons. La microstructure obtenue est présentée à la figure 14 . L'analyse à la microsonde a permis de localiser les diverses phases dans l'amalgame. L'image des rayons X émis par chaque élément (Ag, Sn, Hg) est montrée sur la figure 13 . Le regroupement de ces résultats conduit à la représentation schématique de la microstructure de l'amalgame dentaire (fig.15). On peut distinguer sur ce schéma des particules de phase gamma (Ag_3Sn) provenant de l'alliage de départ et de phase gamma 2 (Sn_8Hg) entourées par la phase gamma 1 (Ag_2Hg_3)
Il ne faut pas oublier l'existence des porosités qui rendent difficile l'examen micrographique, la confusion étant toujours possible entre les trous et la phase gamma 2.

4.1 Comportement électrochimique de l'amalgame et de ses composants en milieu chlorure

4.2.1 Tensions de corrosion

La variation de la tension de corrosion a été enregistrée pendant 24 heures dans une solution $\text{NaCl } 10^{-1}\text{M}$ à 37°C , en présence d'air, d'azote ou de CO_2 . Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 16

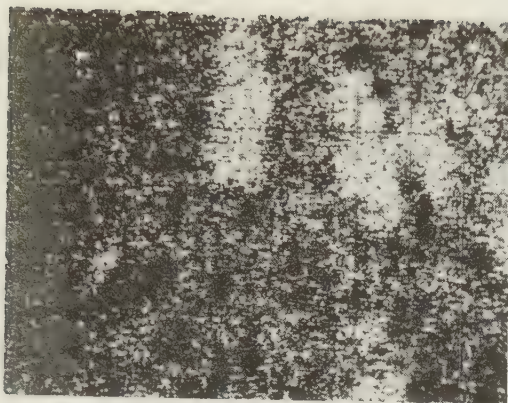


Image aux RX
de l'argent
(20 μ par division)

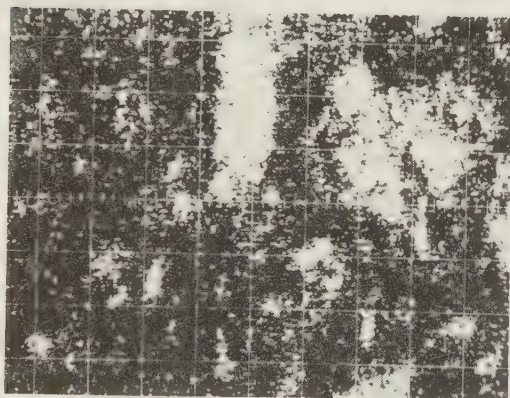


Image aux RX
de l'étain



Image aux RX
du mercure

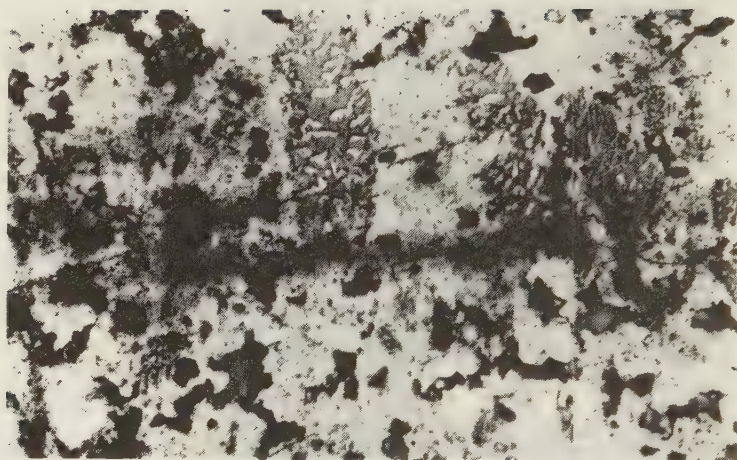


Figure 14. Micrographie de l'amalgame dentaire (600x)

Réactif : HNO_3 30%.



Figure 15. Représentation schématique de la microstructure de l'amalgame dentaire.

On voit tout de suite que les valeurs de tension des alliages et de l'amalgame se situent entre celles des 2 métaux purs Hg et Sn. De plus, ces résultats peuvent se diviser très nettement en 2 groupes, l'un proche du mercure et l'autre de l'étain.

Dans le premier groupe se trouvent l'argent pur, la phase gamma-1 et la phase gamma, qui ne contient qu'une faible quantité d'étain. Nous confirmons ainsi le rôle noble de Ag et Hg dans l'amalgame dentaire.

Le deuxième groupe comprend l'étain, la phase gamma-2 et l'amalgame. L'étain pur influence fortement la tension de la phase gamma-2 qui en contient 85 %. On constate également que la phase gamma-2, présente dans l'amalgame, déplace la tension de celui-ci vers des régions plus négatives.

En ce qui concerne l'influence de l'atmosphère utilisée, on observe que les tensions obtenues en milieu aéré sont toujours plus positives que celles obtenues en milieu désaéré. Cette observation est valable aussi bien pour des métaux purs que pour les alliages. La tension de corrosion mesurée est une tension mixte résultant de l'équilibre entre la réaction de dissolution anodique (par exemple : $\text{Sn} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^-$) et celle de réduction des protons ($2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$). Elle ne renseigne pas sur la vitesse de corrosion mais indique une tendance à la corrosion du métal dans telles conditions expérimentales. Plus la valeur de la tension est grande, plus l'électrode sera résistante à la corrosion et inversement. Ainsi cette méthode simple permet de faire une classification rapide des différents métaux et alliages qui est utile lorsque la formation des couples galvaniques est possible. Les résultats des mesures sont résumés dans le tableau suivant :

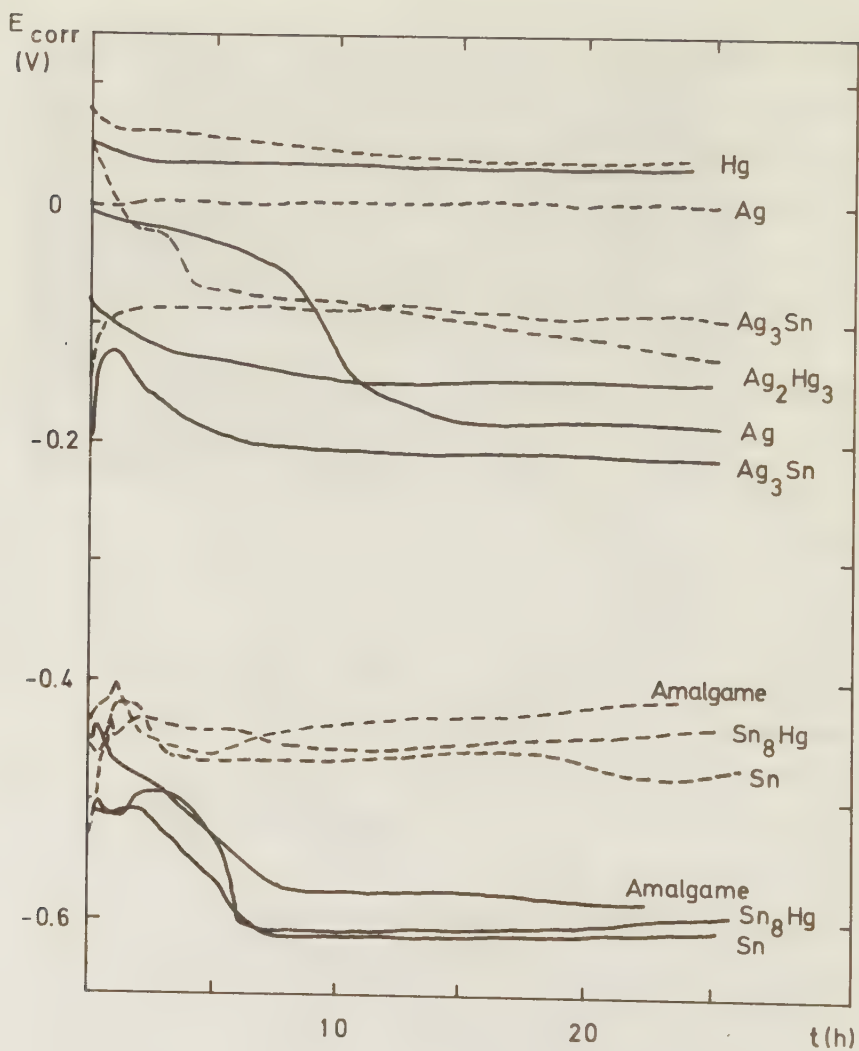


Figure 16. Variation de la tension de corrosion au cours du temps dans 10^{-1} NaCl à 37°C . - - - - Air ——— CO_2

Tableau 3 : Tension de corrosion après 24 h. dans 0.1M NaCl à 37°C

Electrodes	Tension de corrosion Vvs ECN	
	Air	CO ₂
Hg	0.05	0.04
Ag	- 0.05	- 0.19
Ag ₂ Hg ₃	- 0.13	- 0.15
Ag ₃ Sn	- 0.1	- 0.22
Amalgame	- 0.42	- 0.59
Sn ₈ Hg	- 0.45	- 0.60
Sn	- 0.48	- 0.61

Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues dans une solution de Ringer par Sarkar (30) et par Marek (35) dans la salive artificielle.

4.2.2 Courbes de polarisation potentiostatique

L'enregistrement de la tension en fonction du temps est un moyen simple pour prévoir la résistance à la corrosion des métaux. Cependant il ne donne pas d'informations quantitatives. Dans ce but, il est donc intéressant de connaître l'allure des courbes tension-courant. Celles-ci sont représentées sur les figures 17 et 18. Elles ont été obtenues au moyen d'un potentiostat Wenking 68FRO,5 et d'un générateur de fonction pas à pas Wenking SMP 69. La cellule utilisée pour ces mesures a été décrite à la figure 12. D'une manière générale, l'allure des courbes est la même. En effet on observe au début de la polarisation une augmentation importante du courant anodique correspondant à la dissolution et à la formation d'une couche protectrice. Lorsque cette dernière recouvre toute la surface de l'électrode le courant diminue brusquement indiquant que la vitesse de dissolution diminue : c'est la passivation.

Dans notre cas, le courant reste assez important même lorsque l'électrode est passivée, ce qui semble indiquer que la couche ne protège pas complètement l'électrode, vraisemblablement à cause de la présence des ions chlorures.

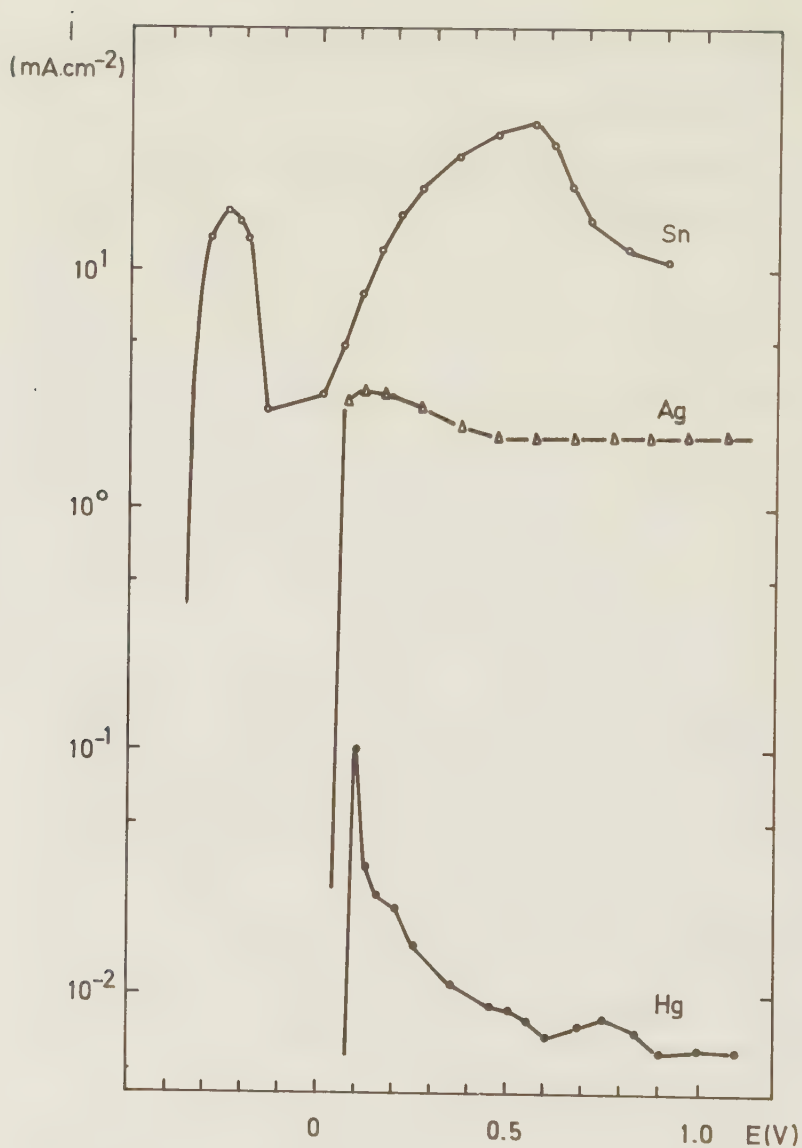


Figure 17. Courbes de polarisation potentiostatique dans 10^{-1} M NaCl à 37°C . Vitesse de balayage : pas à pas $0,01 \text{ V}\cdot\text{min}^{-1}$.

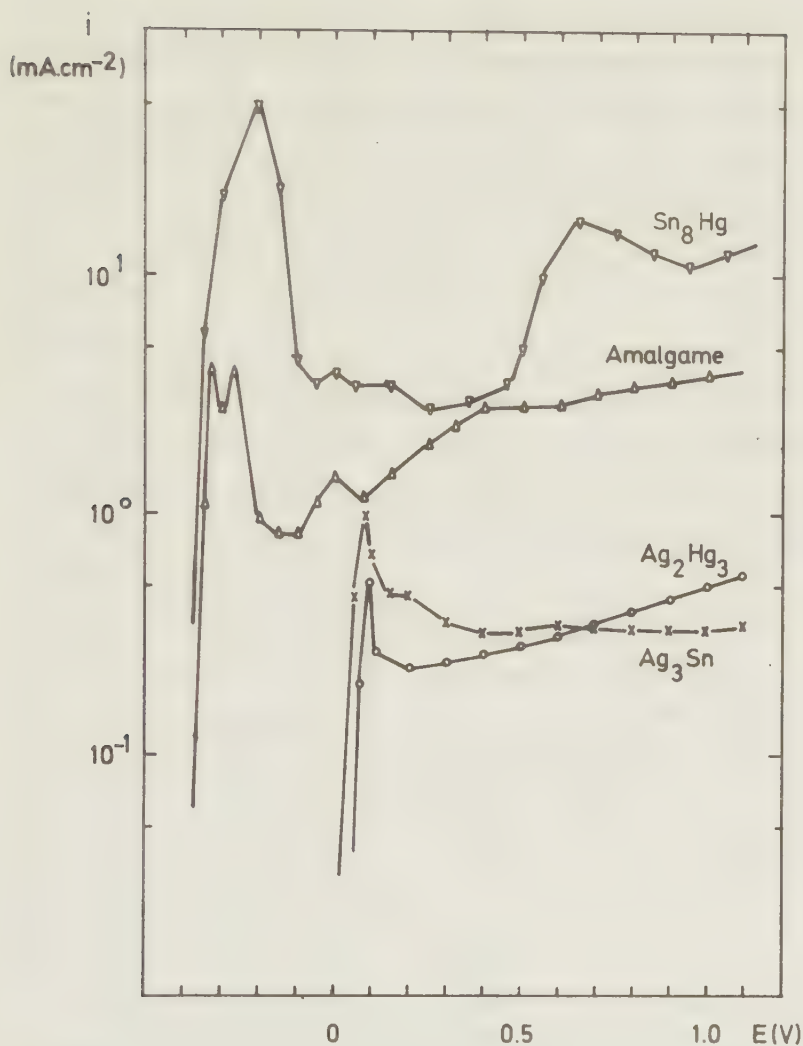


Figure 18. Courbes de polarisation potentiostatique dans 10^{-1} M NaCl à 37°C . Vitesse de balayage : pas à pas $0,01 \text{ V}\cdot\text{min}^{-1}$.

Chaque courbe de polarisation peut être caractérisée par deux paramètres correspondant à la transition entre l'état actif et passif de l'électrode : le courant i_p et la tension E_p du pic de passivation. Parmi les métaux purs (Sn, Ag, Hg (fig.17)) Sn présente le courant le plus élevé : $17,5 \text{ mA cm}^{-2}$ suivi de Ag ($3,3 \text{ mA cm}^{-2}$) et de Hg ($0,2 \text{ mA cm}^{-2}$). On retrouve ainsi le classement donné par les mesures de tension de corrosion.

Quant aux phases individuelles, les valeurs du courant se situent à 5 l, 1,5 et $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ pour gamma-2, gamma et gamma-1 respectivement. L'amalgame dentaire, avec un courant de $4,2 \text{ mA cm}^{-2}$, se situe entre la plus noble (gamma-1) et la moins noble (gamma-2) des phases individuelles. Ces résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4 Courant et tension de passivation (électrolyte : 10^{-1} M NaCl , 37° vitesse de balayage : pas à pas $0,01 \text{ V.min}^{-1}$)

Electrodes	i_p [mA cm^{-2}]	E_p [V vs ECN]
Hg	0,2	0,09
Ag_2Hg_3	0,6	0,09
Ag_3Sn	1,5	0,08
Ag	3,3	0,11
Amalgame	4,2	- 0,34
Sn	17,5	- 0,26
Sn_8Hg	51,0	- 0,21

Une autre série de courbes établies à différentes concentrations de NaCl 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M est montrée à la figure 19. Ces mesures ont été effectuées avec une vitesse de balayage continue de $0,05 \text{ V.min}^{-1}$ au moyen d'un potentiostat Wenking PCA 72L et d'un générateur de fonction Wenking VSG 72.

La cellule utilisée est celle décrite à la figure 11 . On constate tout d'abord que Sn et Sn_8Hg se comportent approximativement de la même manière et que la concentration en ions Cl^- influence beaucoup les courbes potentiostatiques.

Dans une solution 10^{-1}M de NaCl le courant augmente jusqu'à 43, 46 et $12,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour Sn, Sn_8Hg et l'amalgame respectivement, puis chute brusquement avec l'augmentation de la tension anodique; l'électrode est passivée.

Aux faibles concentrations en chlorures (10^{-3} et 10^{-2}M) le courant croît linéairement en fonction de la tension sans qu'il y ait apparition d'un phénomène de passivation, du moins jusqu'à 1V. Ceci est dû certainement à une quantité de courant trop faible pour permettre la formation d'une couche protectrice.

Pour vérifier la proportionnalité entre le courant anodique et la concentration en Cl^- , nous avons effectué des essais potentiostatiques en imposant 0V à l'électrode de travail et en mesurant le courant résultant après 3 minutes. Les valeurs obtenues reportées sur une double échelle logarithmique présentent une relation linéaire (figure 20). Le courant varie proportionnellement avec la concentration des ions Cl^- , comme la conductivité présentée sur la même figure.

4.2.3 Courbes intentiostatiques transitoires

Ces courbes ont été déterminées à différentes valeurs de densité de courant (1,1, 4,5 et $11,4 \text{ mA.cm}^{-2}$) dans une solution de NaCl 10^{-1}M à 37°C . La cellule utilisée est celle représentée sur la figure 11 . Le courant était contrôlé par un galvanostat Amel 549. Sur la fig. 21 nous avons représenté une courbe obtenue avec Sn_8Hg pour une densité de courant de $11,4 \text{ mA.cm}^{-2}$. Lors du passage du courant anodique, la tension initiale de l'électrode ($E_{\text{corr}} \approx -0,6 \text{ V vs ECN}$) augmente rapidement

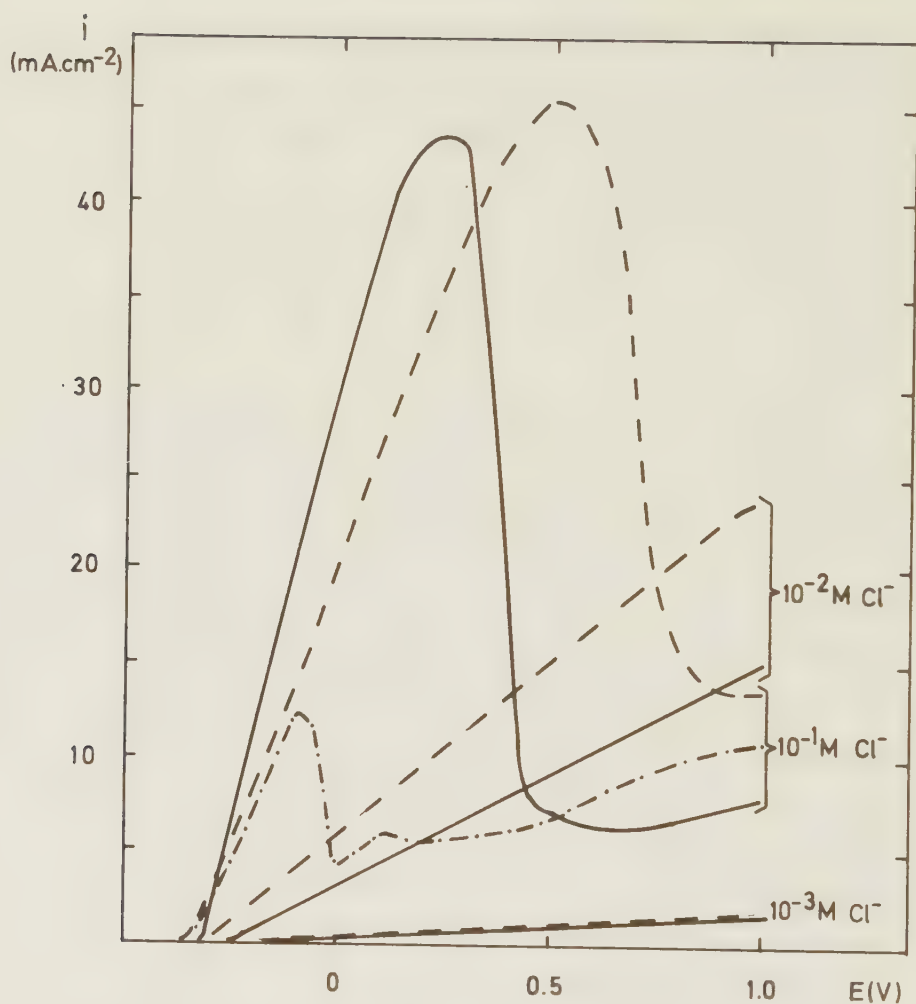


Figure 19. Courbes de polarisation potentiostatique dans 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M NaCl à 37°C . Vitesse de balayage : $0,05\text{ V}\cdot\text{min}^{-1}$.

— Sn, ---- Sn_8Hg , -.-.- Amalgam.

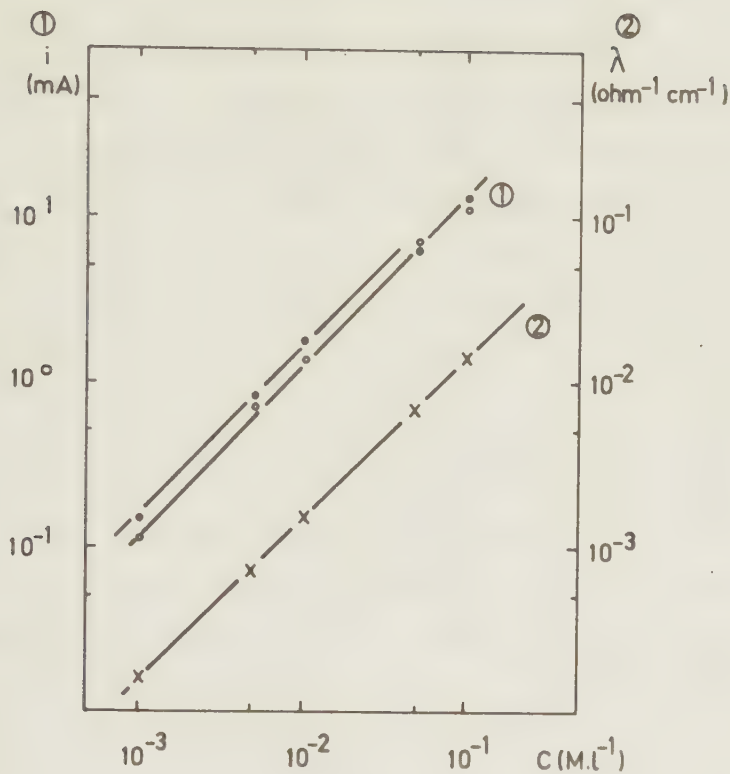


Figure 20. Variation de $\log i$ en fonction de $\log C$.

Tension imposée : 0 V.

• Sn, • Sn₈Hg, X Conductivité de NaCl.

à cause de la charge de la double couche. Ensuite s'établit un palier aux environs de $-0,25V$ vs ECN correspondant à la dissolution de l'électrode et à la formation d'une couche passivante. Lorsque la réaction de dissolution est inhibée par la passivation, la tension se déplace vers des valeurs plus positives. Ce déplacement correspond en fait à la diminution du courant observée après le pic de passivation sur les courbes potentiostatiques. Après inversion du signe du courant, on observe tout d'abord la réduction de la pellicule formée lors de l'oxydation vers $-1,3V$. Puis la réaction de dégagement d'hydrogène prend place à $-2,2V$. Parfois un petit palier vers $-1,8V$ apparaît sur la courbe cathodique, dû probablement à la réduction d'espèces peu réductibles. Dans tous les cas, nous avons obtenu des temps de passivation τ bien définis, sauf pour Sn_8Hg avec la plus faible densité de courant ($1,1 \text{ mA.cm}^{-2}$) où la fin du palier n'a pas été observée même après 14h. Nous avons mesuré ces temps de passivation par la méthode graphique indiquée à la fig. 3 ou tout simplement en utilisant le temps de l'électrolyse lorsque le palier ne se termine pas. Le temps de réduction a été mesuré dans l'intervalle limité par le début de la réaction cathodique et le début du dégagement d'hydrogène. A l'aide de ces valeurs, les quantités d'électricité consommées lors de la réaction anodique et cathodique sont calculées pour différentes densités de courant. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5. Les valeurs de tension présentées dans ce tableau correspondent à une valeur moyenne observée sur le palier.

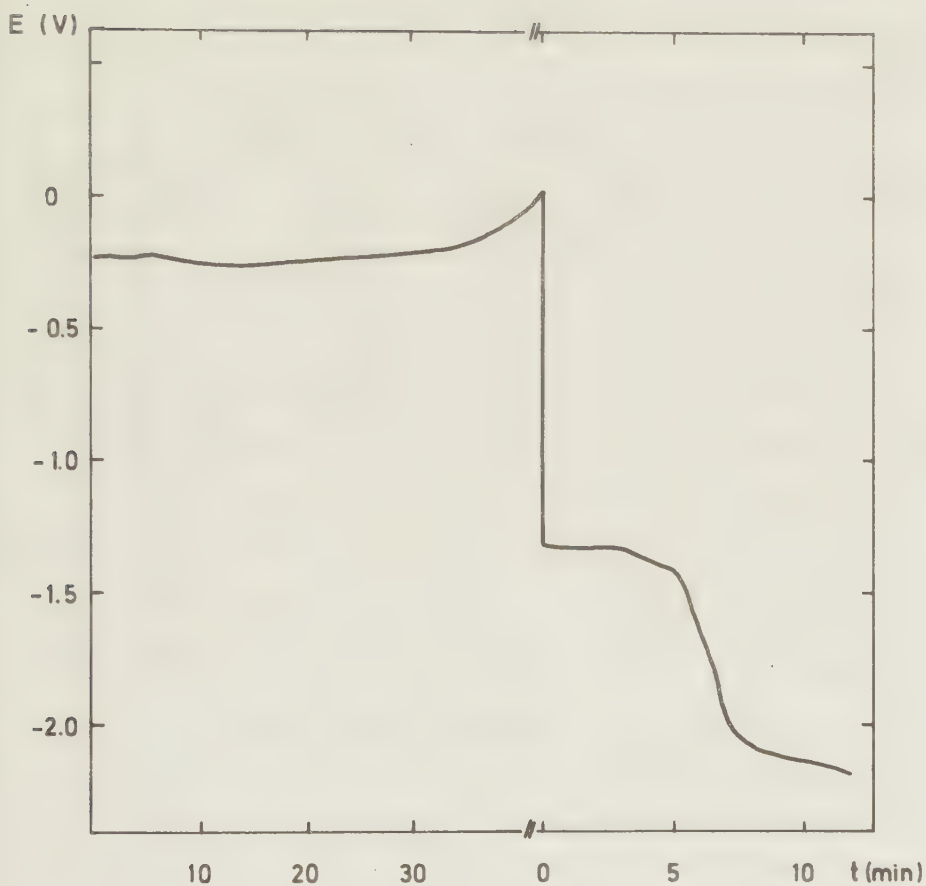


Figure 21. Courbe intensiostatique anodique et cathodique.
 $i = \pm 11,4 \text{ mA.cm}^{-2}$. Electrolyte : 10^{-1} M NaCl , 37°C
 Electrode : Sn_8Hg .

Tableau 5 Caractéristiques des courbes intentiostatiques
transitoires (10^{-1} NaCl 37°)

Electrodes	Densité de courant mA.cm^{-2}	Oxydation		Réduction		Q_c/Q_a
		Tension V vs ECN	Charge C.cm^{-2}	Tension V vs ECN	Charge C.cm^{-2}	
Sn	1,1	-0,45	39,7	-1,07	12,6	0,3
	4,5	-0,40	26,7	-1,1	8,1	0,3
	11,4	-0,30	12,1	-1,45	2,3	0,2
Sn_8Hg	1,1	-0,35	56,9	-0,95	17,5	0,3
	4,5	-0,30	108,4	-1,00	20,4	0,2
	11,4	-0,25	25,9	-1,32	3,7	0,1
Amalgame	1,1	-0,34	1,3	-1,20	0,4	0,3
	4,5	-0,23	1,2	-1,30	0,3	0,2
	11,4	-0,15	1,0	-1,36	0,2	0,2

Il ressort de ce tableau que la quantité d'électricité nécessaire à la passivation de la phase gamma-2 est beaucoup plus importante que celle requise par Sn et surtout de l'amalgame. D'autre part, la charge cathodique est toujours inférieure à la charge anodique, suggérant ainsi la formation des composés solubles lors de l'oxydation. Ceux-ci peuvent s'éloigner par diffusion loin de la surface d'électrode et ne sont pas réduits lors de l'imposition du courant cathodique. Ce fait est confirmé par le rapport des charges cathodiques et anodiques Q_c/Q_a toujours plus petit que l'unité. On ne réduit qu'environ 1/3 du produit anodique.

Enfin, par la mesure de la surface des pics de passivation obtenus lors de la polarisation potentiostatique, nous avons déterminé les quantités d'électricité suivantes :

40 C.cm^{-2} pour gamma-2, $25,6 \text{ C.cm}^{-2}$ pour Sn et $2,8 \text{ C.cm}^{-2}$ pour

l'amalgame

ce qui est relativement en bon accord avec les mesures intentiostatiques.

4.2.4 Discussion

Tension de corrosion. D'une façon générale, les tensions d'électrode mesurées dans une solution donnée, n'ont pas de valeurs rigoureusement définies mais se modifient avec le temps avant d'atteindre une valeur limite. Elles dépendent beaucoup des conditions expérimentales et ne sont reproductibles avec précision que si l'équilibre correspondant fait intervenir différentes espèces en concentration non négligeable.

Dans les conditions de nos expériences, les ions pouvant intervenir dans la réaction anodique sont Cl^- et OH^- présents dans l'électrolyte et les ions provenant de la dissolution de l'électrode. Selon Hoar (69), on peut admettre qu'il y a dissolution du métal et formation d'un film protecteur à sa surface. Cet auteur a établi le diagramme tension-pH de l'étain dans lequel la tension d'équilibre des systèmes $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ (10^{-1} MKCl) et Sn/SnO se situe à $-0,63$ et $-0,72 \text{ V}$ vs ECN respectivement. Cette dernière est peu différente de la tension du système $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{OH})_2$ qui est de $-0,71 \text{ V}$ (70). Les résultats de nos mesures pour Sn ($-0,61 \text{ V}$ vs ECN sous CO_2) proches des valeurs théoriques semblent indiquer la formation d'hydroxyde (ou d'oxyde) et d'hydroxychlorure à la surface de l'étain. La tension de la phase gamma-2 contenant en grande partie de l'étain, a un comportement analogue à celui-ci. C'est donc l'étain essentiellement qui prend part à la réaction anodique conduisant au recouvrement de la surface de l'électrode par des sels stanneux.

La phase gamma contenant peu d'étain n'est pas influencée par celui-ci. Sa tension se stabilise à $-0,22 \text{ V}$ (CO_2) proche de l'argent ($-0,19 \text{ V}$).

Le mercure a une tension plus noble (0,04 V vs ECN). On pourrait envisager, dans ce cas, une réaction entre le mercure et les ions chlorures pour former le calomel. Un tel système ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (10^{-1}\text{M NaCl})$) serait identique à une électrode au calomel 10^{-1}N avec une tension d'équilibre de 0,33 V vs ENH. La référence utilisée dans notre cas est une électrode au calomel normale dont la tension est de 0,28 V vs ENH. La différence entre ces deux valeurs, 0,05 V, correspond assez bien à celle observée expérimentalement, 0,04 V (CO_2). La tension de la phase gamma-1 est proche de celle de l'argent pur suggérant que ce dernier participe seul à la réaction anodique.

L'amalgame, malgré de fortes proportions de métaux nobles, tels que Ag, Hg, prend des tensions très négatives (-0,59 V(CO_2)). Cette observation peut être expliquée par la nature hétérogène de l'amalgame. En effet, il peut se créer des micropiles entre les différentes phases présentes. Gamma et gamma-1 jouent le rôle de la cathode, gamma-2 de l'anode; la tension globale mesurée correspond aux réactions partielles ayant lieu sur ces micro-électrodes. On a observé une influence des gaz utilisés sur la tension de corrosion. Elle provient vraisemblablement des réactions cathodiques. Une saturation avec CO_2 a pour effet de désoxygéner la solution et d'éliminer la réduction de l'oxygène. L'évolution de l'hydrogène sur les sites cathodiques entrave la formation d'un film sur les sites anodiques par réduction. Dans une solution aérée, la formation d'un film n'est pas inhibée et la tension évolue vers des valeurs plus nobles.

Courbes de polarisation potentiostatique et courbes intentiostatiques transitoires.

Parmi les diverses réactions possibles à la surface des électrodes

étudiées, celles indiquées ci-dessous nous paraissent les plus probables.

	E(V vs ECN)
1) $2 \text{ Ag} + 2 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}$	0,49
2) $\text{Ag} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} + \text{e}$	0,003
3) $\text{Hg} + 2 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}$	0,25
4) $2 \text{ Hg} + 2 \text{ Cl}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ e}$	0,05
5) $\text{Sn} + 2 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{Sn(OH)}_2 + 2 \text{ e}$	-0,77
6) $\text{Sn} + 4 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{Sn(OH)}_4 + 4 \text{ e}$	-0,68
7) $\text{Sn} + 2 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}$	-0,78
8) $\text{Sn} + 4 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{SnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}$	-0,79
9) $\text{Sn} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Sn(OH)Cl.H}_2\text{O} + 2 \text{ e}$	-0,65

La tension de ces réactions a été calculée à partir des énergies libres standard de formation pour un pH de 6,7 ou pour une concentration en ions Cl^- de 10^{-1}M

Les courbes de polarisation des métaux purs servent à identifier les pics observés avec les alliages. En effet, en comparant le comportement de l'étain à celui de la phase gamma-2, (fig. 17 et 18) on voit que le pic anodique est dû indiscutablement à l'étain dans les deux cas. Pour les phases gamma et gamma-1, les pics anodiques proviennent de l'oxydation de l'argent. Etant donné la position du pic obtenu avec le mercure, il semble que celui-ci participe aussi à la réaction anodique. La formation des chlorures (AgCl , Hg_2Cl_2) et de l'hydroxychlorure (Sn(OH)Cl) est possible selon les réactions 2), 4) et 9). Enfin, les courbes tension-courant de l'amalgame présentent plusieurs pics. Les deux premiers pics sont attribués à la dissolution de la phase gamma-2, le troisième à une attaque des phases gamma et gamma-1, puisque la tension de ces deux dernières phases sont assez proches l'une de l'autre. Cependant, la réaction 2) conduisant à AgCl est légèrement plus favorable que celle

conduisant à Hg_2Cl_2 (réaction 4)

Afin d'identifier la composition de la couche anodique, quelques échantillons (Sn , Sn_8Hg et amalgame) ont été analysés à l'aide de la microsonde. Les profils des rayons X déterminés à différents endroits de la couche donnent des résultats semblables.

Le profil des rayons X obtenu avec l'étain pur après une électrolyse à $11,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 1 heure et rinçage à l'eau, est présenté sur la figure 22. Sur l'abscisse est représentée la distance parcourue par la sonde et sur l'ordonnée le signal des RX. En première approximation, on peut considérer les valeurs sur l'ordonnée comme une indication qualitative de la concentration de chaque élément examiné. L'épaisseur de la couche anodique peut être estimée à environ 15μ . On constate que cette couche est formée d'étain, de chlore et d'oxygène. Nous avons également recherché le sodium. Son absence prouve que le chlore n'est pas lié au sodium, ce qui indique que le rinçage à l'eau a totalement éliminé NaCl . Les produits d'oxydation semblent être constitués d'un mélange de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ et $\text{SnOHCl.H}_2\text{O}$.

L'oxychlorure se forme sans doute par l'hydrolyse partielle du chlorure stanneux. Au cours de l'électrolyse, il se produit un précipité blanc tombant au fond de la cellule. De plus, la cathode en Pt est recouverte d'un dépôt d'étain à la fin de l'essai. Le précipité, en suspension dans l'électrolyte, est filtré, lavé et séché dans un dessiccateur. L'électrode de travail est rincée à l'eau, séchée puis la couche anodique est détachée et examinée aux R-X, ainsi que le précipité. Le résultat obtenu avec le précipité en suspension montre des raies correspondant à l'oxyde d'étain hydraté $5 \text{ SnO} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ du fichier ASTM. Pour la couche anodique, nous avons observé quelques raies

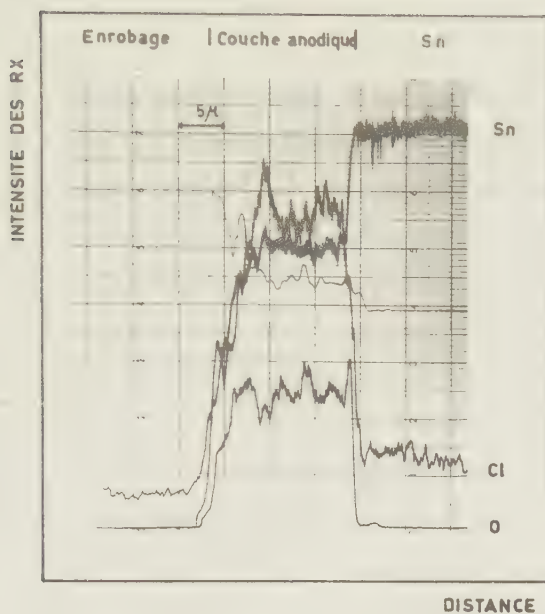


Figure 22. Profil des rayons X de l'étain

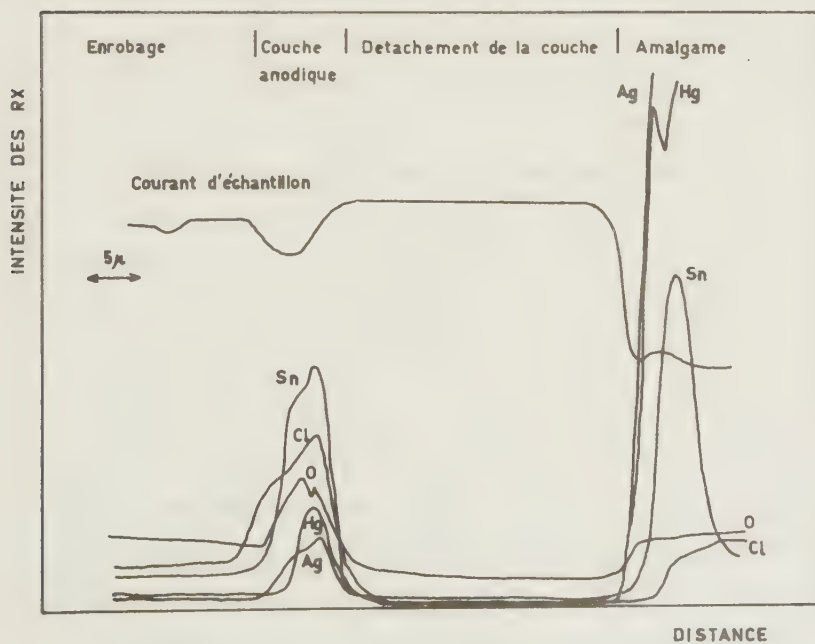


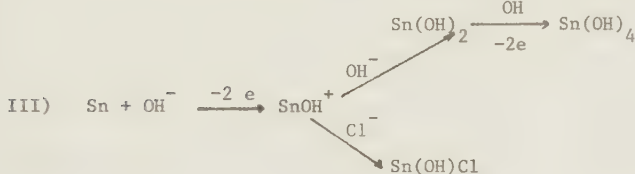
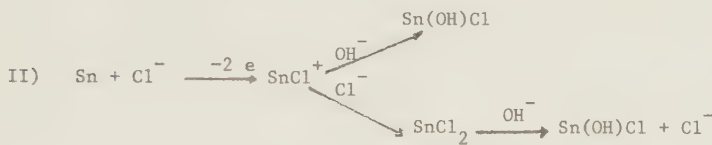
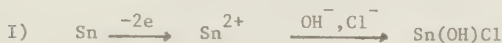
Figure 23. Profil des rayons X de l'amalgame dentaire.

correspondant au chlorure basique $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ et à l'oxyde hydraté $5 \text{ SnO} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, ce qui prouve que le film formé à la surface de l'électrode est constitué d'un mélange de chlorure basique et d'oxyde d'étain hydraté. Notons que ce sel basique peut être représenté par les formules $3 \text{ SnO} \cdot \text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Sn}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Signalons que Golubev (71) a obtenu deux pics lors d'une étude potentiostatique de l'étain dans $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$; le premier correspond à la formation de SnO , le second à la formation de SnCl_2 .

Quelques courbes de polarisation ont été tracées en milieu chlorure 10^{-1} M à l'aide d'une électrode à disque tournant en étain. Les courbes que nous avons obtenues montrent que le courant du pic augmente avec la vitesse de rotation; cependant, ces résultats peu reproductibles ne permettent pas d'établir une corrélation entre le courant du pic et la vitesse de rotation de l'électrode.

Toutes ces observations suggèrent qu'une partie de l'étain se trouve à l'état soluble ou complexé. Ces résultats sont confirmés par l'allure des courbes potentiostatiques transitoires observés avant le pic de passivation. En effet, le courant augmente au cours du temps lors de chaque imposition de la tension pas à pas; ce comportement montre l'existence de deux phénomènes : la dissolution de l'anode et la croissance d'un film. Le courant ne diminue à chaque pas que lorsque la croissance du film permet une protection efficace de la surface d'électrode. Les courbes potentiostatiques transitoires conduisent aux mêmes résultats. La tension du palier observé vers $-0,35 \text{ V}$ correspond en fait à la réaction de dissolution anodique et de croissance du film, qui devient passivant lorsque la tension augmente. Lorsque l'on inverse le sens du courant, on ne réduit qu'environ 30 % des produits d'oxydation (voir tableau 5). Si la charge anodique était intégralement utilisée pour former un film

solide, ce film étant reproductible, le rapport Q_c/Q_a devrait approcher l'unité, ce qui n'est pas le cas. Signalons que selon Prytz (72) l'étain soluble se trouve principalement sous forme Sn^{++} et SnCl^+ dans une solution 10^{-1}M de Cl^- . D'après ces résultats expérimentaux les réactions suivantes sont proposées pour expliquer la passivation de l'étain en milieu chlorure :



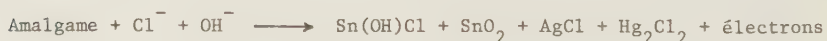
D'une part, l'étain peut se dissoudre ou former des complexes avec les chlorures ou les ions OH^- , d'autre part, il y a la formation des produits insolubles tels que Sn(OH)_2 , Sn(OH)_4 et Sn(OH)Cl . Remarquons que les couches formées par ces composés sont peu protectrices, particulièrement en présence d'ions agressifs comme Cl^- .

Par analogie avec l'étain, on peut s'attendre à trouver pour la phase gamma-2 de l'hydroxychlorure comme produit de la réaction anodique. Ceci est confirmé par la présence de Cl, et O, dans la couche lors de l'examen à la microsonde d'un échantillon gamma-2 oxydé à $11,4 \text{ mA.cm}^{-2}$

pendant 2 heures. Cependant, la couche ($\sim 20\mu$) formée sur gamma-2 est moins adhérente que celle formée sur l'étain comme nous l'avions déjà signalé (54). En effet, on observe un espace de $\sim 60\mu$ entre la couche et l'électrode, visible sur le profil des rayons X. Il faut remarquer que la contraction qui se produit lors du durcissement de la résine d'enrobage contribue certainement à détacher la couche de l'électrode. Nous avons également constaté la présence de mercure dans le film, ce qui suggère que ce métal participe au phénomène anodique, vraisemblablement comme indiqué à la réaction 4), page 43

Enfin, nous avons analysé un amalgame traité anodiquement à $11,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 10 min. Le profil des rayons X obtenu à la microsonde est montré à la fig.23 (p.45). Comme dans le cas de la phase gamma-2, la couche anodique est détachée de l'échantillon. On peut constater qu'en plus de Cl et O, tous les éléments (Ag, Sn, Hg) constituant l'amalgame se trouvent présents dans la couche dont l'épaisseur est d'environ 10μ .

Malgré un temps d'électrolyse relativement court, cette couche a une épaisseur comparable à celle obtenue avec l'étain après 1 heure. Autrement dit, l'amalgame se passive beaucoup plus facilement que l'étain. Les réactions se produisant lors de la polarisation anodique de l'amalgame en milieu chlorure pourraient, sous une forme globale, être écrites de la manière suivante :



4.3 Comportement électrochimique de l'étain, de gamma-2 et de l'amalgame en milieu phosphate

4.3.1 Tensions de corrosion

Ces tensions ont été mesurées dans une solution de $10^{-1} \text{ M K}_2\text{HPO}_4 + 10^{-1} \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ à 37°C sous azote. Elles se stabilisent aux valeurs suivantes après 24 h.

$$E_{\text{corr}}(\text{Sn}) = -0,82 \text{ V}, E_{\text{corr}}(\gamma_2) = -0,83 \text{ V}, E_{\text{corr}}(\text{amalgame}) = -0,35 \text{ V}$$

En ce qui concerne l'étain, notre résultat est très peu différent de celui trouvé par Awad et coll. (73) dans une solution $10^{-1} \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ et NaH_2PO_4 à 30°C . Ces auteurs concluent que le potentiel observé correspond à la réaction



ils excluent la formation d'un film d'hydroxyde. Pourtant la formation d'un tel film nous semble possible, étant donné la faible différence entre la tension expérimentale ($-0,82 \text{ V}$) et la tension d'équilibre du système $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{OH})_2$ à pH 6,7 ($-0,77 \text{ V}$) (70).

D'après la valeur E_{corr} de gamma-2, le comportement de cette phase doit être semblable à celui de l'étain. Quant à la tension de l'amalgame, elle est nettement moins négative, et est certainement influencée par les autres phases présentes.

4.3.2 Courbes de polarisation potentiostatique

Ces courbes ont été réalisées avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ au moyen d'un potentiostat Amel Mod. 551 et d'un générateur de fonction Amel Mod. 565. La cellule a été décrite précédemment (figure 11). Avant l'expérience, nous avons fait barboter de l'azote dans la solution $10^{-1} \text{ M}(\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4)$ pendant au moins 15 minutes et traité cathodiquement

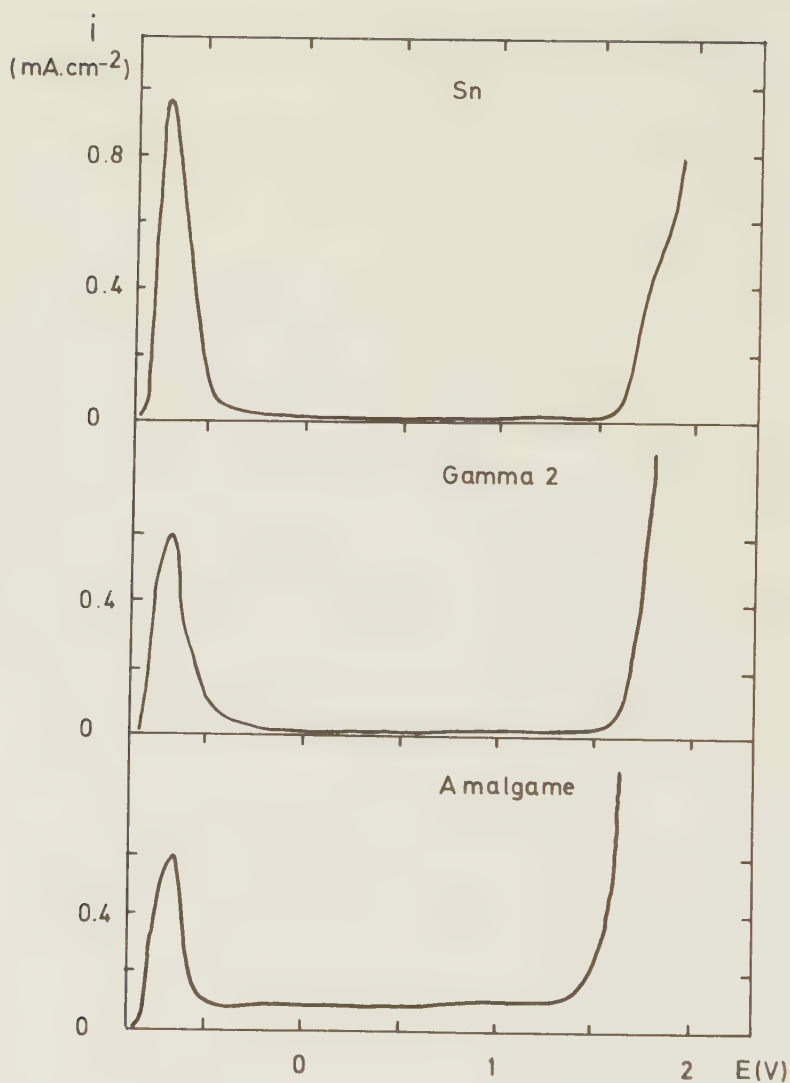


Figure 24. Courbes de polarisation potentiostatique.

Electrolyte : $10^{-1} \text{M}(\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4)$, 37°C .

Vitesse de balayage : $0,001 \text{ V.sec}^{-1}$.

l'électrode à -2 V pendant 1 min. Cette façon de procéder permet d'éliminer la couche d'oxyde et d'obtenir des résultats reproductibles. Les courbes de polarisation obtenues avec Sn, gamma-2 et l'amalgame sont représentées à la figure 24. Pour chaque électrode, on observe une augmentation initiale du courant résultant de la corrosion, puis une diminution du courant due à la passivation. Les densités de courant du pic sont égales à 0,97, 0,60, 0,59 mA.cm⁻² pour Sn, gamma-2 et l'amalgame respectivement; ces valeurs sont plus faibles lorsque les électrodes n'ont pas été traitées cathodiquement au préalable.

Après la passivation, la densité de courant est très faible. L'oxygène commence à se dégager à 1,6 V pour Sn et gamma-2 et à 1,4 V pour l'amalgame.

4.3.3 Courbes potentiostatiques transitoires.

Les résultats obtenus lors de ces mesures transitoires pour Sn sont présentés à la figure 25. Ces courbes ont été effectuées à partir de la tension de corrosion, soit -0,82 V. Après chaque impulsion, nous observons une montée rapide du courant due à la charge de la double couche. Ensuite, le courant augmente ou diminue progressivement pour atteindre des valeurs plus ou moins stables, dépendant de la tension imposée. A -0,75 V et -0,70 V, correspondant à des valeurs de surtensions de 0,07 et 0,12 V respectivement, le courant pour Sn augmente au cours du temps (fig. 25a, b) indiquant qu'il y a dissolution de l'électrode. Si l'on impose une seconde impulsion après que l'électrode ait repris sa tension initiale, on obtient de nouveau une courbe de même allure mais avec un courant légèrement plus grand, dû probablement à un coefficient de rugosité plus élevé.

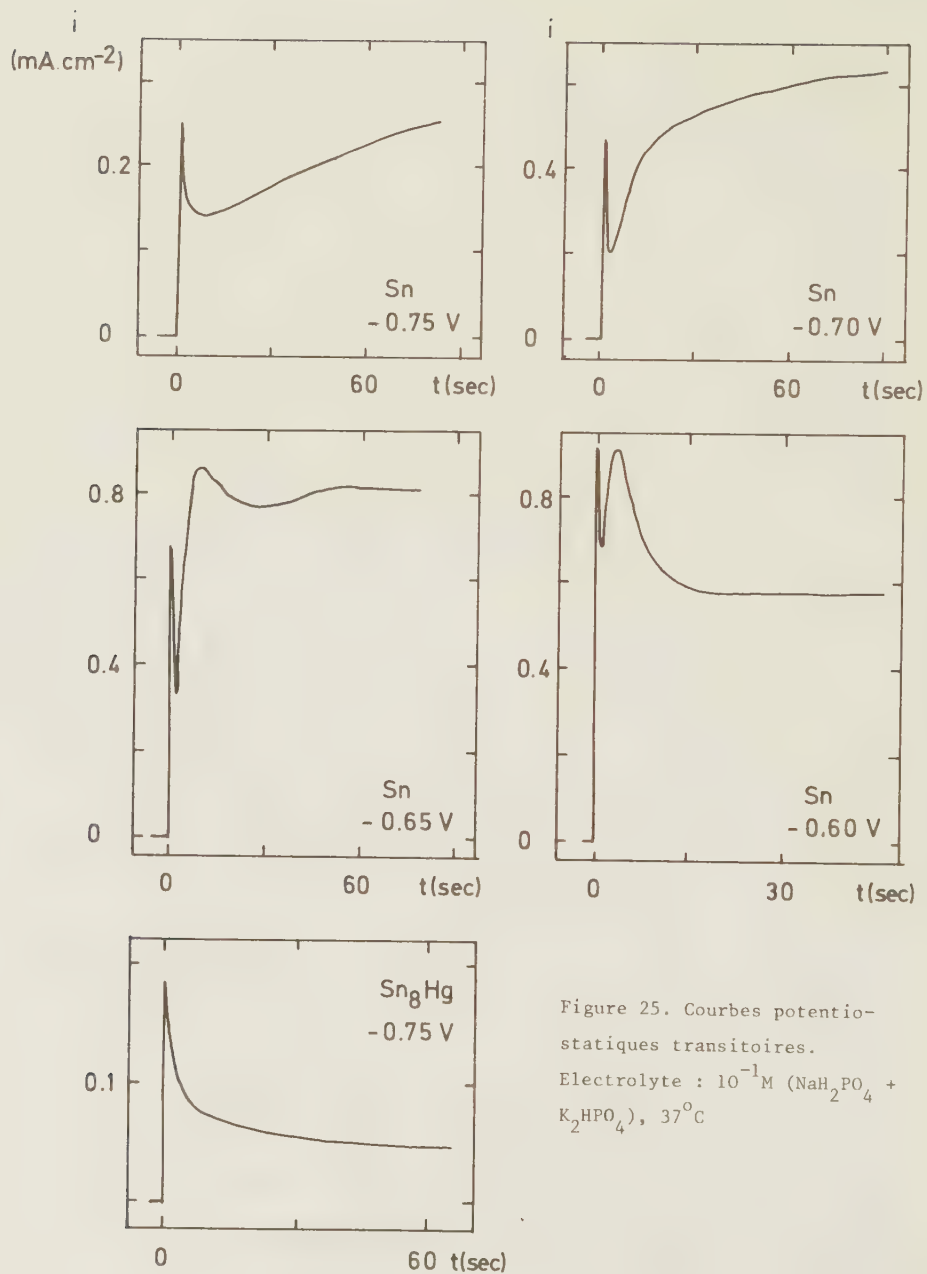


Figure 25. Courbes potentiostatiques transitoires.
Electrolyte : 10^{-1} M (NaH_2PO_4 + K_2HPO_4), 37°C

A $-0,65$ V et $-0,60$ V un pic est observé. Ce pic apparaît plus rapidement à $-0,6$ V (après 4 sec.) qu'à $-0,65$ V (après 9 sec.). Ce comportement est attribué au phénomène de nucléation et de croissance d'un film à la surface de l'électrode, qui se produit en même temps que la dissolution.

A $-0,55$ V la courbe transitoire ressemble à celle présentée sur la figure 25a. A partir de cette tension, la décroissance du courant indique que l'électrode est à l'état passif.

La figure 25e représente la courbe obtenue pour gamma-2 à $-0,75$ V. La même allure est observée dans tout le domaine de tension étudié ($-0,75$ à $-0,50$ V). Les essais effectués avec l'amalgame conduisent aux mêmes résultats, indiquant ainsi que gamma-2 et l'amalgame sont plus ou moins passivés. Lorsque ces électrodes sont traitées préalablement à -2 V, la valeur de courant est plus élevée mais l'allure de la courbe courant-temps reste semblable à celle obtenue sans traitement cathodique. Ce résultat montre que la présence du mercure dans gamma-2 et l'amalgame favorise la formation d'une couche d'oxyde à leur surface.

4.3.4 Voltamétrie cyclique

Les courbes voltamétriques ont été réalisées au moyen de l'appareillage mentionné au paragraphe 4.3.2 dans une solution de phosphate 10^{-1} M à 37°C . Les voltamogrammes obtenus avec une vitesse de balayage de $0,01$ V sec^{-1} sont présentés à la figure 26. Le domaine de tension utilisé est limité du côté cathodique par le dégagement d'hydrogène à $-1,5$ V et du côté anodique par le dégagement d'oxygène à $1,6$ V pour Sn et gamma-2, à $1,4$ V pour l'amalgame. La courbe en trait plein, représente le premier cycle, celle en pointillé le second cycle effectué quelques minutes après le premier. On remarque

une nette différence entre deux cycles consécutifs, due certainement à différents états initiaux de la surface de l'électrode. En effet lorsque la tension est maintenue préalablement à $-2V$ pendant 1 minute (dégagement d'hydrogène) avant de recommencer un nouveau cycle, on observe pour Sn et gamma-2 le même voltamogramme que celui obtenu lors du premier balayage; pour l'amalgame, les pics cathodiques sont fortement diminués. Ces observations prouvent que la surface de l'électrode est recouverte d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde après le cycle anodique et qu'un simple balayage cathodique ne suffit pas pour la réduction complète des espèces oxydées. Il faut dégager de l'hydrogène pendant un certain temps pour retrouver la surface initiale de l'électrode.

Remarquons que la tension du pic cathodique varie avec l'amplitude du balayage. En effet, plus la tension anodique est positive, plus la tension du pic de réduction et de dégagement d'hydrogène se déplacent cathodiquement. On peut expliquer ce phénomène par une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde ce qui rend plus difficile la réaction de réduction. La figure 26 montre un seul pic aussi bien à l'oxydation qu'à la réduction pour Sn et gamma-2. En variant le domaine de balayage de tension, nous avons pu confirmer la dépendance des pics anodiques et cathodiques. En effet, si le pic d'oxydation n'est pas atteint à l'aller, aucun pic de réduction n'est obtenu lors du retour. Pour l'amalgame, on observe deux pics d'oxydation et deux de réduction. Par comparaison avec les voltamogrammes de Sn et de gamma-2, on déduit que le pic à $-0,7 V$ correspond à la dissolution de l'étain. Le deuxième pic se situant à $0,4 V$ a pu être identifié grâce à des essais effectués avec des électrodes de Hg et de Ag dans les mêmes conditions. Nous observons pour chacun de ces métaux un pic anodique vers $0,1$ et $0,4 V$ respectivement. Le pic 2

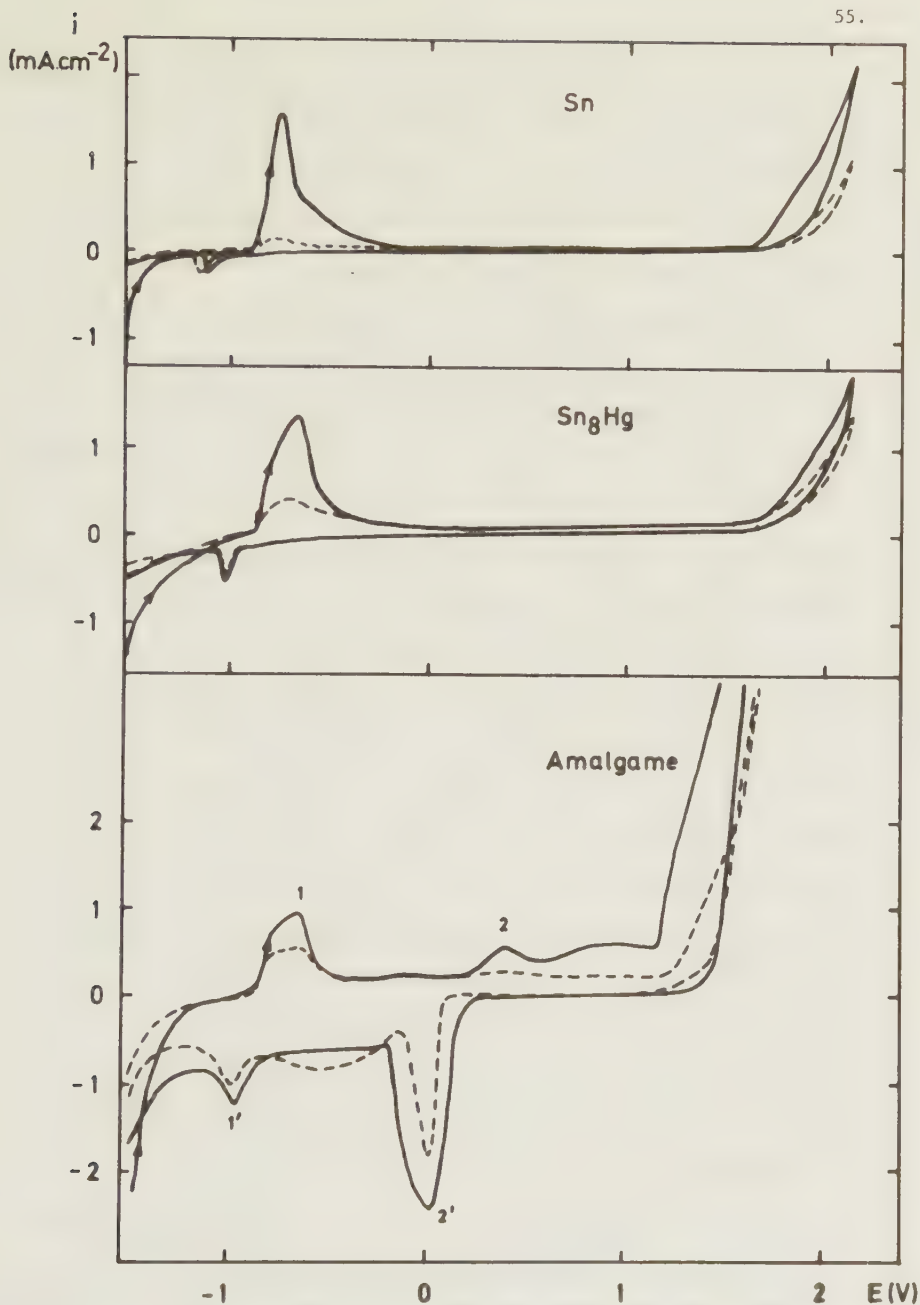


Figure 26. Comportement voltamétrique des électrodes Sn, Sn₈Hg, amalgame.

Electrolyte $10^{-1} \text{M}(\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4)$. Vitesse de balayage : $0,01 \text{ V}\cdot\text{sec}^{-1}$. — 1er cycle, ---- 2è cycle.

peut donc être attribué à l'argent. Etant donné l'importance du courant de base après le pic de passivation de l'étain, l'attaque du mercure n'est pas à exclure. Les pics cathodiques 1' et 2' correspondent respectivement à la réduction de l'hydroxyde d'étain et de l'oxyde d'argent formé lors du cycle anodique.

Afin d'examiner en détail ces voltamogrammes, nous avons effectué des essais avec Sn et gamma-2 avec une amplitude plus restreinte mais avec une vitesse de balayage plus importante ($0,1 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$). Les résultats sont semblables dans les deux cas. Le balayage anodique débute à $-1,2 \text{ V}$ juste avant le dégagement d'hydrogène et est inversé à $-0,2 \text{ V}$ après le pic de passivation (fig.28). Nous constatons que le pic anodique est prolongé par un épaulement 2 vers $-0,55 \text{ V}$ et qu'il y a deux pics cathodiques correspondant vraisemblablement à la réduction des espèces stanneux et stanniques. Si le balayage anodique est inversé à $-0,6 \text{ V}$, un seul pic de réduction est obtenu (fig.27). D'autre part, l'expérience qui consiste à interrompre le balayage anodique à $-0,2 \text{ V}$ pendant différentes durées montre aussi qu'il n'y a qu'un seul pic cathodique. Remarquons que la tension du pic de réduction se déplace vers des valeurs plus négatives et que la surface sous le pic diminue avec l'augmentation du temps d'arrêt (fig.28). Ces observations semblent suggérer que les espèces solubles sont également réduites lors du balayage cathodique. Avec un temps d'arrêt plus important, le produit soluble a le temps de diffuser loin de l'électrode avant d'être réduit.

La figure 30 nous montre les voltamogrammes obtenus avec Sn et gamma-2 à différentes vitesses de balayage ($0,01$ à $0,5 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$). La vitesse la plus élevée que nous ayons utilisée est de $2 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$. La variation de la tension du pic E_p en fonction du logarithme de la vitesse de balayage v est représentée sur la figure 29. La dépendance de E_p avec $\log v$ ainsi

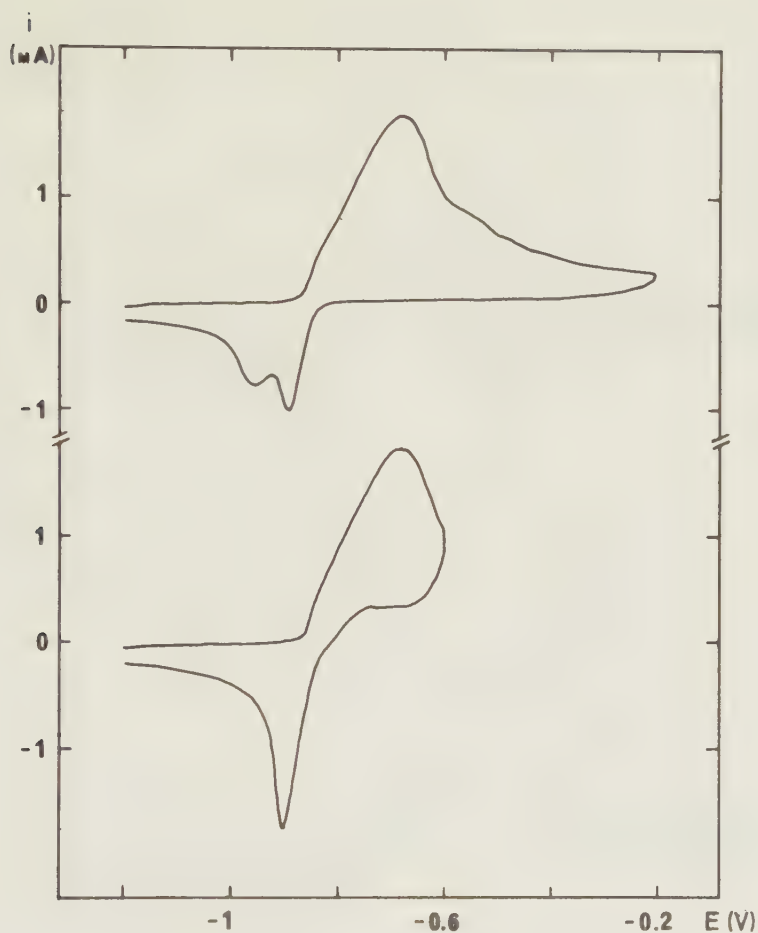


Figure 27. Influence de la tension anodique sur le pic cathodique. Vitesse de balayage: $0,1 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$.
Electrode : Sn

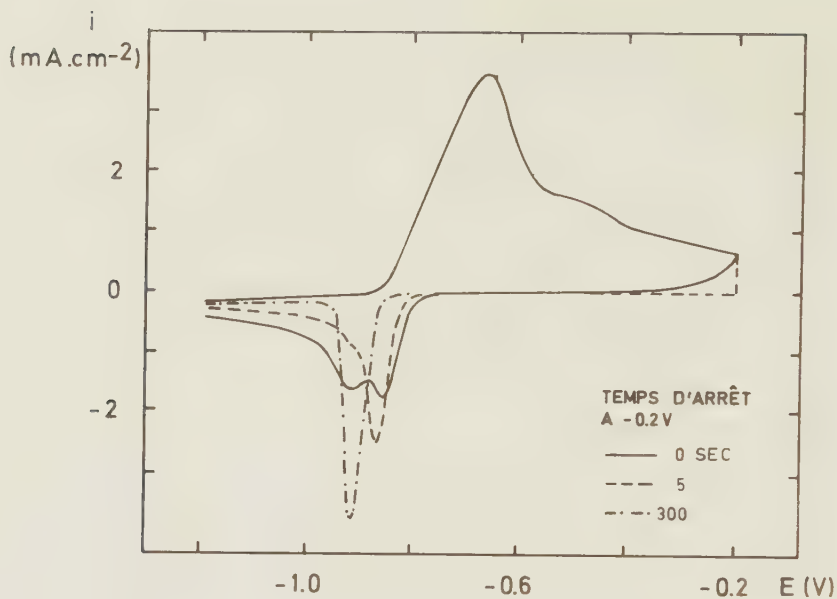


Figure 28. Influence du temps d'arrêt sur le pic de réduction.
Vitesse de balayage : $0,1\text{ V}\cdot\text{sec}^{-1}$. Electrode : Sn

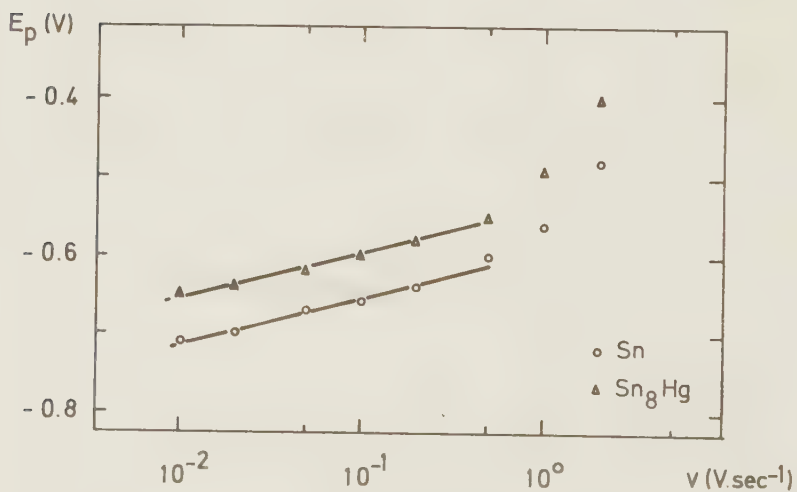


Figure 29. Variation de la tension du pic anodique (E_p) en fonction de la vitesse de balayage.

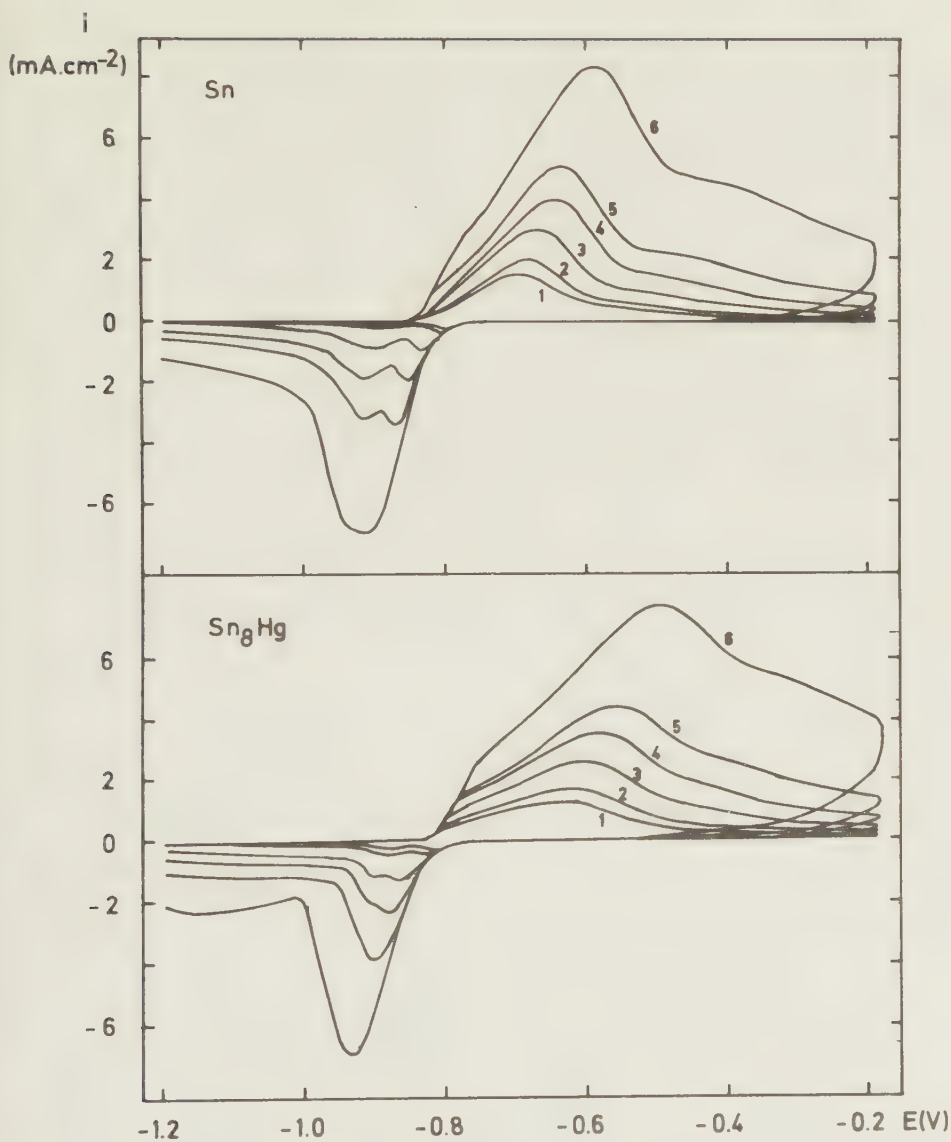


Figure 30. Evolution des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage. (1): 0,01, (2): 0,02, (3): 0,05, (4): 0,1, (5): 0,2, (6): 0,5 $\text{V}\cdot\text{sec}^{-1}$.

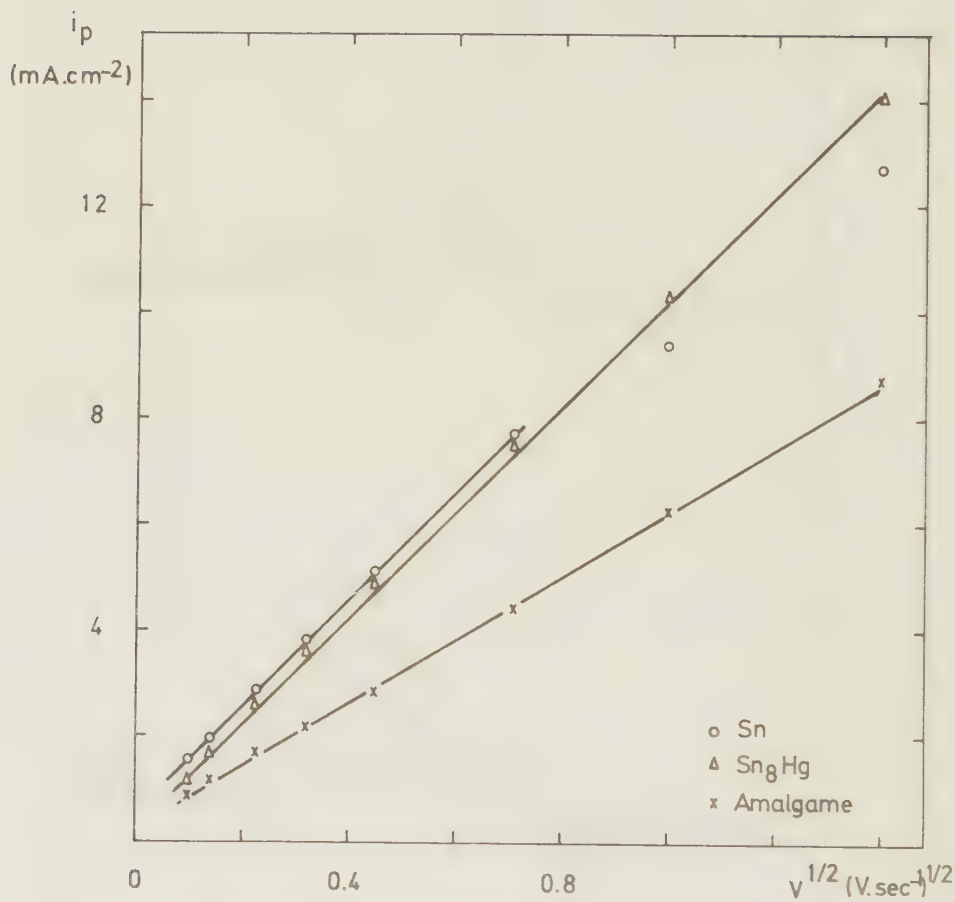


Figure 31. Variation de i_p en fonction de $v^{1/2}$.

que la séparation des pics anodique et cathodique de 0,1 à 0,3 V sont caractéristiques d'un processus irréversible. La pente de la droite $E = f(\log v)$ est d'environ 0,06 V par décade. Nous avons reporté les valeurs du courant du pic i_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{\frac{1}{2}}$) sur la figure 31. Chaque point représenté correspond à la moyenne de deux résultats expérimentaux. La relation ainsi obtenue pour Sn, gamma-2 et l'amalgame, est linéaire pour des vitesses $< 1 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$ ce qui signifie que la diffusion intervient dans le phénomène anodique. D'une part les espèces solubles, résultant de la réaction entre l'étain et les ions hydroxyles et phosphates, peuvent s'éloigner de l'électrode. D'autre part, les anions de l'électrolyte se déplacent vers l'interface métal-solution; il en résulte que la réaction est limitée par la diffusion.

La variation du rapport des courants maximum i_c/i_a en fonction de la vitesse de balayage v est reportée dans le tableau 6.

Tableau 6. Variation du rapport i_a/i_c en fonction de la vitesse de balayage v

v ($\text{V} \cdot \text{sec}^{-1}$)	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2
(1)	0,14	0,25	0,36	0,49	0,64	0,81	0,93	0,94
i_c/i_a (2)	0,28	0,28	0,52	0,66	0,84	0,93	0,90	0,90
(3)	0,47	0,80	0,60	0,76	0,89	0,96	0,89	0,90

(1) : Sn, (2) : Sn Hg, (3) : Amalgame

Ce rapport augmente avec la vitesse de balayage et tend vers 1. La variation du rapport de la surface des pics, c'est-à-dire des charges Q_c/Q_a est semblable, mais tend vers une valeur limite égale à 0,4 (figure 32).

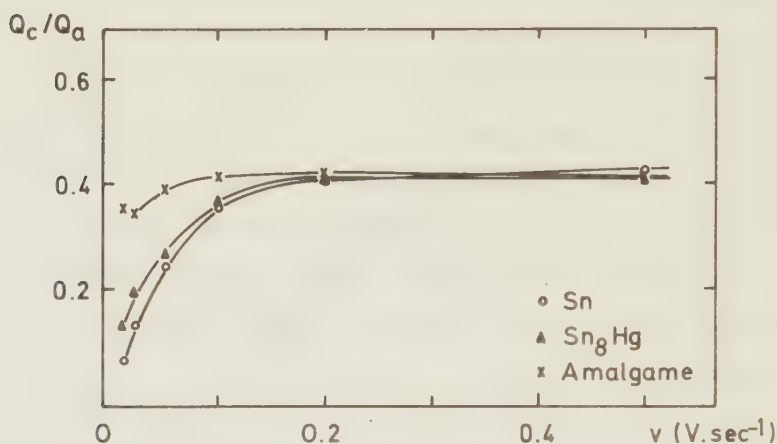


Figure 32. Variation de Q_c/Q_a en fonction de v

Le rapport des charges Q_c/Q_a représente mieux que le rapport des courants i_c/i_a les réactions globales se passant sur l'électrode. La valeur limite obtenue, nettement inférieure à l'unité, est due, d'une part, à la formation de produits solubles et, d'autre part, à une réduction incomplète à la tension du pic des produits insolubles formés sur l'anode. Des essais réalisés à différentes concentrations de tampon phosphate (1M et 10^{-2} M) montre également une relation linéaire de i_p en fonction de $v^{1/2}$. Remarquons encore que la tension du pic et la tension de dégagement de l'oxygène se déplacent vers des valeurs moins négatives avec l'augmentation de la concentration des phosphates.

En solution diluée (10^{-2} M), le rapport Q_c/Q_a est relativement élevé même avec la plus faible vitesse de balayage, indiquant que la dissolution

est défavorisée par rapport à la formation d'un film d'oxyde. Par contre, en solution concentrée (1M), on observe un rapport Q_c/Q_a très petit pour toutes les vitesses de balayage utilisées, d'où on peut conclure qu'une grande partie de la charge anodique produit des espèces solubles, probablement sous forme de complexes avec les anions phosphate. Nous avons également fait des courbes voltamétriques en milieu phosphate contenant 10^{-1} M de Cl^- . Les résultats sont très semblables à ceux obtenus sans chlorure; l'effet passivant des phosphates est donc prédominant par rapport à celui des ions agressifs Cl^- .

4.3.5 Courbes intentiostatiques transitoires

Ces courbes ont été obtenues au moyen d'un potentiostat-galvanostat Amel Mod. 551 et d'un enregistreur Sefram Servotrace. Pour des mesures rapides nous avons utilisé un générateur de fonction Amel Mod. 565 et un oscilloscope Tektronik 5103N. La figure 33 représente la courbe $E = f(t)$ obtenue avec une électrode en Sn_8Hg soumise à une impulsion anodique de $22,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ suivie immédiatement d'une impulsion cathodique de même amplitude. La durée des impulsions est de 0,2 sec. Nous observons, lors de l'oxydation, un palier anodique correspondant à la formation d'un film d'oxyde puis, après l'inversion du sens du courant, un palier cathodique dû à la réduction de ce film. Remarquons que le palier de réduction est précédé par un petit pic. L'apparition de ce pic est liée à la valeur de la tension atteinte lors du cycle anodique (fig. 34). Sur cette figure sont représentés des cycles anodiques et cathodiques successifs obtenus pour l'étain et gamma-2 avec une densité de courant de $1,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ et une tension initiale correspondant au dégagement d'hydrogène. Les courbes sont reproductibles si la tension anodique reste au-dessous de 0,5 V environ.

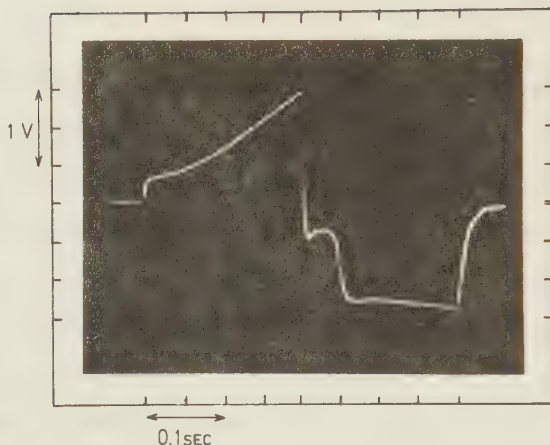


Figure 33. Comportement intentiostatique anodique et cathodique de Sn_8Hg $i = \pm 22,7 \text{ mA.cm}^{-2}$

Lorsque cette valeur est dépassée, le petit pic cathodique apparaît; le palier est plus court et se déplace vers des tensions plus cathodiques, indiquant que la réduction devient difficile. Pour les cycles suivants, il n'y a pas de palier anodique visible sur la courbe et la tension évolue rapidement jusqu'à atteindre la valeur correspondant au dégagement d'oxygène. Cette observation prouve qu'à ce moment la surface de l'électrode est recouverte d'une couche d'oxyde et le courant imposé sert à la décomposition de l'eau. Nous retrouvons ici le même résultat que celui obtenu par voltamétrie cyclique. En effet, lorsque la tension anodique est importante, la tension du pic de réduction en voltamétrie ou le palier cathodique des courbes intentiostatiques se déplacent vers des valeurs plus négatives. Lors du cycle suivant le palier ou le pic anodique sont fortement diminués à cause de la présence d'un film à la surface de l'électrode. La courbe intentiostatique de l'amalgame est représentée sur la figure 35. On observe deux paliers anodiques distincts; le premier se situant vers $-0,75 \text{ V}$ est dû à l'étain, le second vers $0,3 \text{ V}$ est dû à l'argent. Lors de l'inversion du sens du courant, deux paliers cathodiques correspondant à la réduction des produits formés anodiquement apparaissent sur la courbe. Finalement, la tension atteint $-1,4 \text{ V}$ où l'hydrogène se dégage.

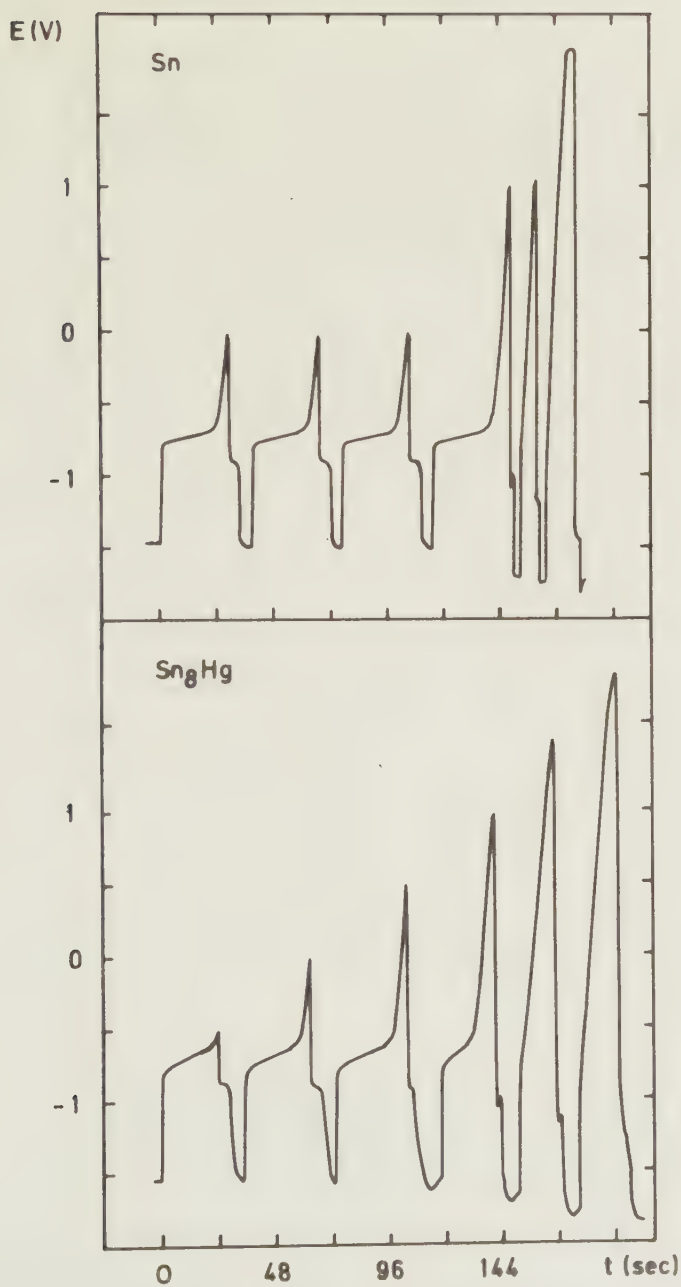


Figure 34. Courbes intensiostatiques anodiques et cathodiques successives. $i = \pm 1,1 \text{ mA.cm}^{-2}$.

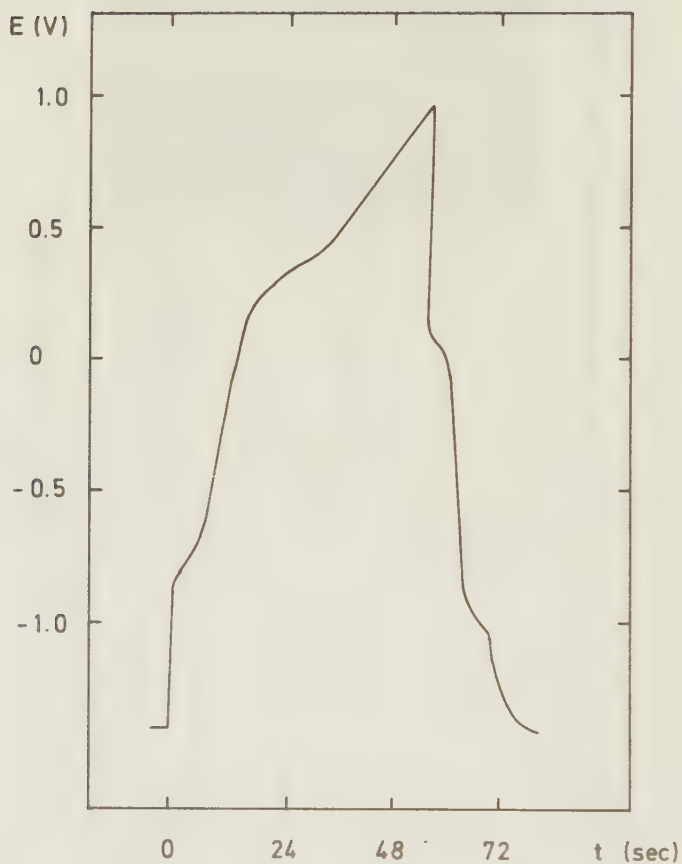


Figure 35. Comportement intensitostatique anodique et cathodique de l'amalgame dentaire.

$$i = \pm 1,1 \text{ mA.cm}^{-2}$$

Nous avons mesuré, pour le cycle anodique, le temps de passivation τ à différentes densités de courant et calculé les charges correspondantes.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7

Tableau 7 . Résultats des mesures intensitostatiques. Solution

$10^{-1} \text{M} (\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4)$ à 37°C

i	Sn		Sn_8Hg		Amalgame	
	Q	$i\tau^{\frac{1}{2}}$	Q	$i\tau^{\frac{1}{2}}$	Q	$i\tau^{\frac{1}{2}}$
1,1	23,1	5,0	24,2	5,3	7,7	2,9
4,5	5,4	4,9	6,9	5,6	1,8	2,8
11,4	2,3	5,1	3,6	6,4	0,8	3,0
22,7	1,2	5,1	1,4	5,6	0,3	2,5

$i : \text{mA.cm}^{-2}$, $Q : \text{mC.cm}^{-2}$, $i\tau^{\frac{1}{2}} : \text{mA.cm}^{-2}.\text{sec}^{\frac{1}{2}}$

Le temps de passivation τ est inversement proportionnel à la densité de courant. Dans le domaine de courant utilisé, le produit $i\tau^{\frac{1}{2}}$ est relativement constant, compte tenu de la précision des mesures. Cette relation $i\tau^{\frac{1}{2}} = \text{cte}$ est souvent rencontrée dans l'étude de la passivation des métaux. Elle ressemble à l'équation de Sand (58) appliquée à la chronopotentiométrie, suggérant que le transfert de matière est contrôlé par la diffusion. Dans notre cas, ce résultat indique que la réaction anodique fait intervenir les espèces solubles.

L'augmentation rapide de la tension à la fin du palier résulte de l'épuisement des espèces solubles à la surface de l'électrode et de la formation d'un film passivant. Les électrodes utilisées dans notre travail sont peu nobles et toujours recouvertes d'une mince pellicule d'oxyde. Nous avons procédé à des essais de réduction de cette pellicule en imposant une densité de courant de $1,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ sur des électrodes polies et oxydées

à l'air pendant 2h. à la température ambiante. Le temps de réduction mesurée sur le palier correspondant à la réduction de l'oxyde nous a permis de calculer la charge correspondante qui est de 1,4, 1,8 et $3,5 \text{ mC.cm}^{-2}$ pour Sn, gamma-2 et l'amalgame respectivement. En admettant que la film formé dans l'air soit constitué uniquement de l'oxyde stanneux ($d=6,45 \text{ g.cm}^{-3}$), une charge cathodique de $1,4 \text{ mC.cm}^{-2}$ correspondrait à la réduction d'un film de $15 \text{ \AA}$ d'épaisseur sur l'étain. Cette valeur représente une simple estimation. L'épaisseur de la pellicule d'oxyde formée sur gamma-2 et l'amalgame n'a pas pu être estimée étant donné la complexité de ces alliages. Néanmoins, la valeur des charges montrent clairement que la quantité d'oxyde est plus importante sur ces alliages que sur l'étain pur.

Une couche d'oxyde se forme également sur les électrodes réduites, maintenues dans l'électrolyte à la tension de corrosion. La longueur des paliers de réduction de ces oxydes augmente avec la durée d'immersion. Notons que la formation du film est accélérée lorsque l'on utilise une électrode tournante.

4.3.6 Electrode à disque tournant

Les courbes de polarisation lentes ($0,001 \text{ V.sec}^{-1}$) ont été effectuées au moyen de l'électrode à disque tournant. Sur les figures 36 et 37 sont présentés les résultats obtenus avec Sn et gamma-2 à différentes vitesses de rotation. Dans le cas de l'étain, le courant augmente d'une façon importante jusqu'à la plus grande vitesse de rotation utilisée ($\omega = 730 \text{ sec}^{-1}$). Dans le cas de gamma-2 on observe une légère augmentation puis une diminution

du courant avec ω . De plus, on distingue deux pics anodiques séparés de 50 mV qui ne sont pas visibles sur une courbe de polarisation obtenue avec une électrode stationnaire. Enfin avec l'amalgame, on observe une diminution de courant avec ω dans tout le domaine de vitesse utilisé. Nous avons reporté sur la figure 38 le courant du pic i_p en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire ($\omega^{\frac{1}{2}}$). La relation ainsi obtenue est linéaire pour l'étain indiquant que la réaction est contrôlée par la diffusion. Cette linéarité est également observée avec une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$. La diminution importante du courant observée avec gamma-2 et l'amalgame à grande vitesse de rotation peut être expliquée par l'adsorption des anions à la surface de l'électrode, ce phénomène étant favorisé par un apport accéléré de ceux-ci. Pour l'étain, l'inverse du courant mesuré à différentes tensions imposées varie linéairement avec $\omega^{-\frac{1}{2}}$ (figure 39).

La relation suivante :

$$i^{-1} = i_{\infty}^{-1} + 1,61 \text{ k} \cdot D^{-2/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot i_{\infty}^{-1} \cdot \omega^{-\frac{1}{2}}$$

où k est une constante de vitesse hétérogène montre que l'ordonnée à l'origine est égale à i_{∞}^{-1} . Celui-ci représente le courant diminué de l'effet de la diffusion à vitesse de rotation infinie, c'est-à-dire $\omega^{-\frac{1}{2}} = 0$. Ce courant varie avec la tension, indiquant que la réaction est limitée par le transfert de charge; la droite $\log i_{\infty} = f(E)$ a une pente de Tafel de $0,085 \text{ V}$ par décade. Des voltamogrammes ont été également réalisés à différentes vitesses de rotation. Les charges consommées lors du cycle anodique augmente avec ω , les charges cathodiques ne variant pas de façon appréciable. Ce résultat suggère que les produits anodiques sont éloignés de la surface de l'électrode par diffusion et/ou par détachement mécanique; l'épaisseur de la

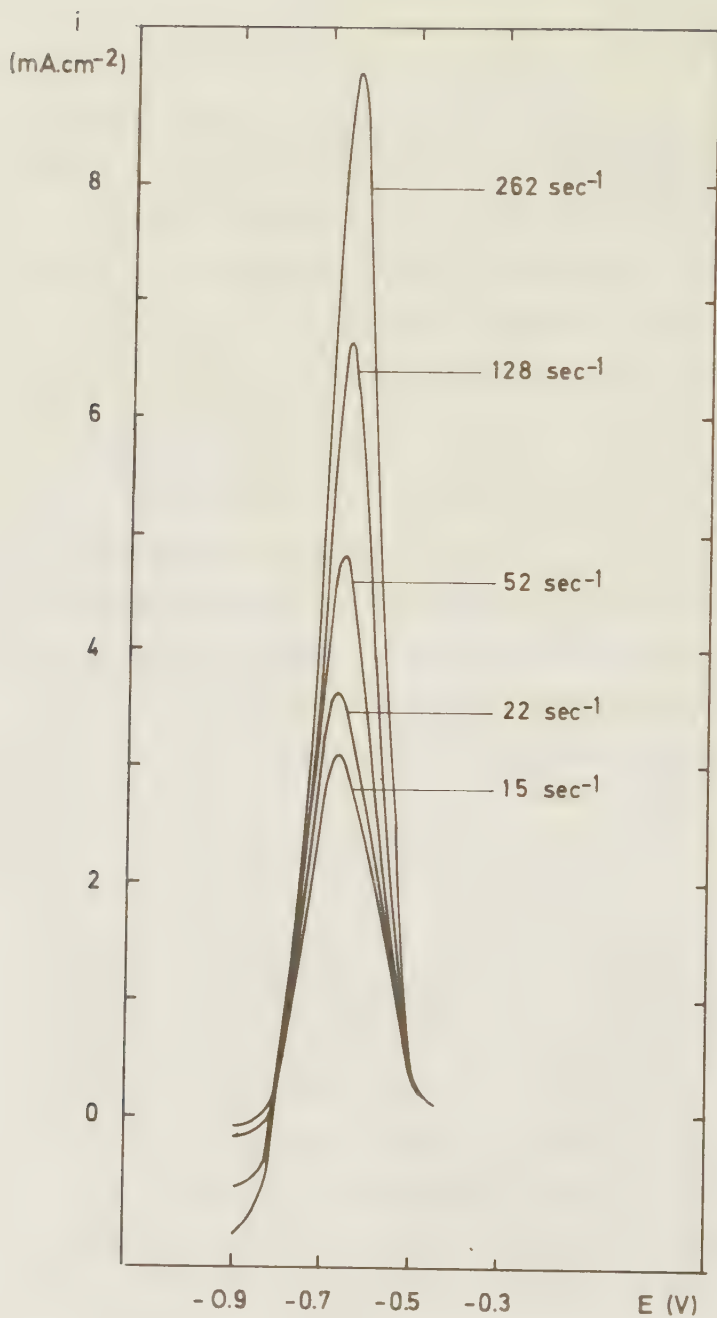


Figure 36. Courbes de polarisation potentiostatique à différentes vitesses angulaires (ω). Electrode: Sn
Vitesse de balayage : $0,001 \text{ V}\cdot\text{sec}^{-1}$.

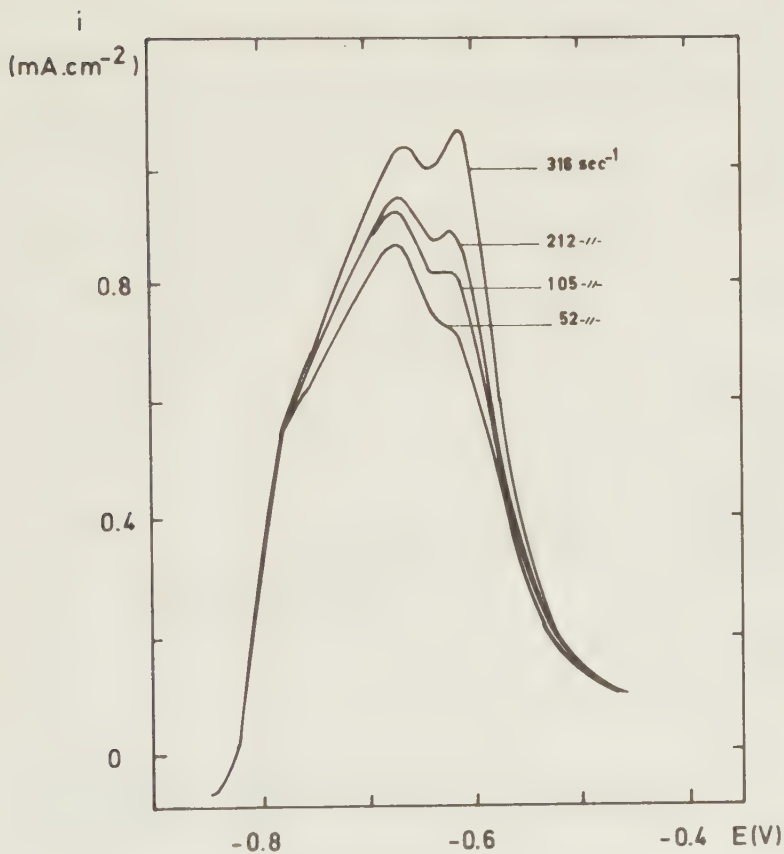


Figure 37. Courbes de polarisation potentiostatique à différentes vitesses angulaires (ω).

Electrode : Sn_8Hg .

Vitesse de balayage : $0,001 \text{ V.sec}^{-1}$.

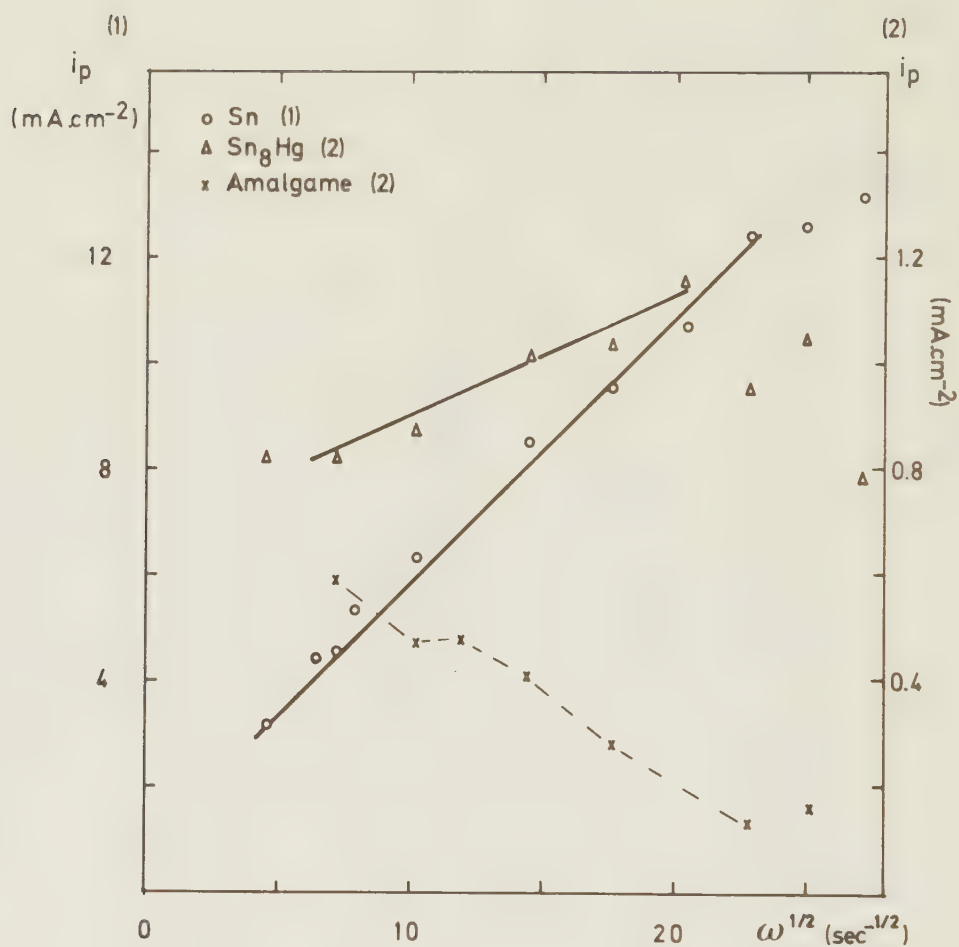


Figure 38. Variation du courant du pic i_p en fonction de $\omega^{1/2}$

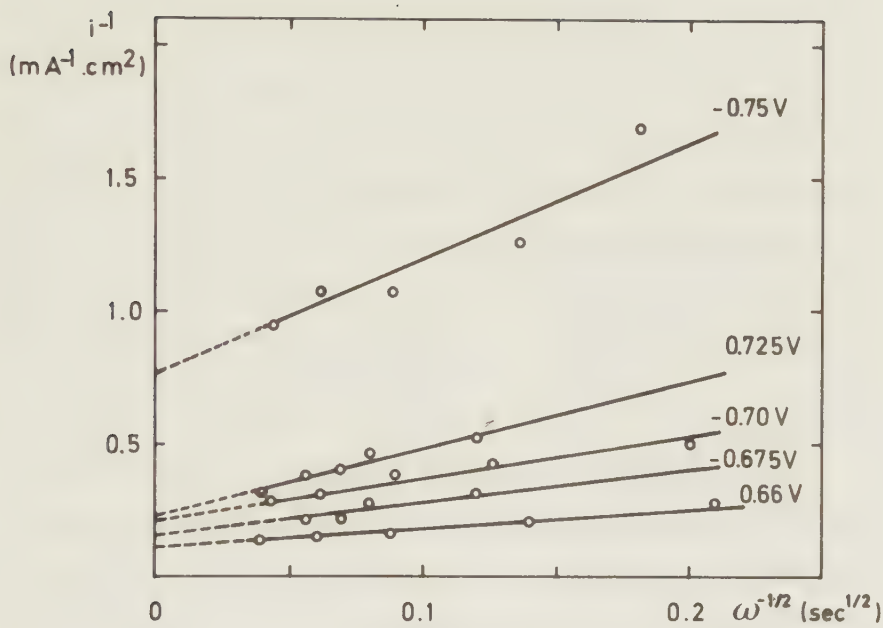


Figure 39. Variation de i^{-1} en fonction de $\omega^{-1/2}$

couche d'oxyde reste donc constante. Le rapport des charges Q_c/Q_a obtenu dans ce cas est toujours inférieur à celui obtenu avec une électrode stationnaire. Des résultats semblables sont aussi observés avec des courbes intentiostatiques transitoires. En effet, avec une vitesse angulaire de 147 sec^{-1} et une densité de courant de $1,1 \text{ mA.cm}^{-2}$, les paliers obtenus pour gamma-2 et l'amalgame sont plus longs que ceux trouvés avec une électrode immobile.

Pour l'étain on n'observe pas la fin du palier même après 33 min. Ce fait indique qu'il y a une dissolution importante de l'électrode lors de la rotation et qu'un courant de $1,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ne suffit pas pour provoquer la passivation de l'étain pendant la durée de l'expérience. Comme précédemment, on observe une augmentation de la charge anodique; à l'inversion du sens du courant, le palier cathodique est très court, confirmant ainsi que la couche d'oxyde est minimale.

Signalons enfin que les essais effectués en milieu phosphate contenant 10^{-1} M de chlorures donnent des résultats semblables; en particulier pour l'étain, la relation $i_p - \omega^{\frac{1}{2}}$ est linéaire.

4.3.7 Electrode à disque et anneau tournants

Dans cette partie, nous avons utilisé deux potentiostats Amel (Mod. 551 et Mod. 549) pour contrôler la tension du disque indépendamment de celle de l'anneau, ainsi qu'un enregistreur double canaux Sefram. L'utilisation d'une deuxième contre électrode en platine, permet de former avec le disque et l'anneau deux circuits électriques séparés, le seul point commun étant l'électrode de référence.

Nous avons réalisé des essais à vitesse de rotation constante avec une électrode Sn-Sn (le premier symbole désigne le disque, le second l'anneau) en effectuant des courbes de polarisation sur le disque et en mesurant le courant cathodique de l'anneau (i_R) en fonction de la tension imposée

sur l'anneau (E_R). Malgré la dispersion des résultats, nous avons constaté que le courant i_R observé a tendance à augmenter avec des tensions plus cathodiques. Ainsi, la tension de -1,2 V a été choisie pour l'anneau au cours de ce travail. Des valeurs encore plus négatives n'ont pas été utilisées car on se trouve alors dans le domaine de dégagement d'hydrogène. Une courbe de polarisation obtenue avec le disque à 0,01 V.sec⁻¹ et la réponse correspondante sur l'anneau, est reproduite à la figure 40. Le courant de l'anneau i_R n'est pas nul à -1,2 V et les valeurs indiquées représentent une différence entre le courant résiduel choisi comme zéro et le courant mesuré sur l'anneau. Sur cette figure le courant i_R observé correspond à la réduction de l'étain soluble provenant de la réaction anodique sur le disque. A des tensions E_D plus positives, l'oxygène se dégageant sur le disque est réduit sur l'anneau. Le rapport i_R/i_D mesuré au sommet du pic des courants, est égale à 0,14 pour Sn et à 0,10 pour gamma-2. Quant à l'électrode amalgame-Sn, étant donné le faible courant du disque, il est difficile d'exploiter la réponse obtenue sur l'anneau. Néanmoins, nous avons estimé le courant i_R à quelques microampères pour un courant de i_D d'environ 0,1 mA. Ces valeurs sont assez faibles par rapport au facteur de collection calculé de 0,42 et la différence observée peut être interprétée par le fait que la réaction anodique conduit à la formation non seulement des produits solubles mais aussi des composés insolubles. Ceux-ci peuvent, par l'arrachement mécanique à la surface du disque, parvenir à l'anneau mais ne sont pas réductibles. Remarquons que le facteur de collection N peut être déterminé sur ces courbes (fig. 40) par le rapport i_R/i_D mesuré vers 1,8V où l'oxygène se dégage sur le disque. Nous avons trouvé ainsi une valeur de N_{Sn-Sn} de 0,39 ce qui est assez proche de celle calculée précédemment (v. tableau 2). Cette observation est une preuve indirecte que le courant i_D à $E_D = 1,8V$ a été utilisé uniquement pour le dégagement de

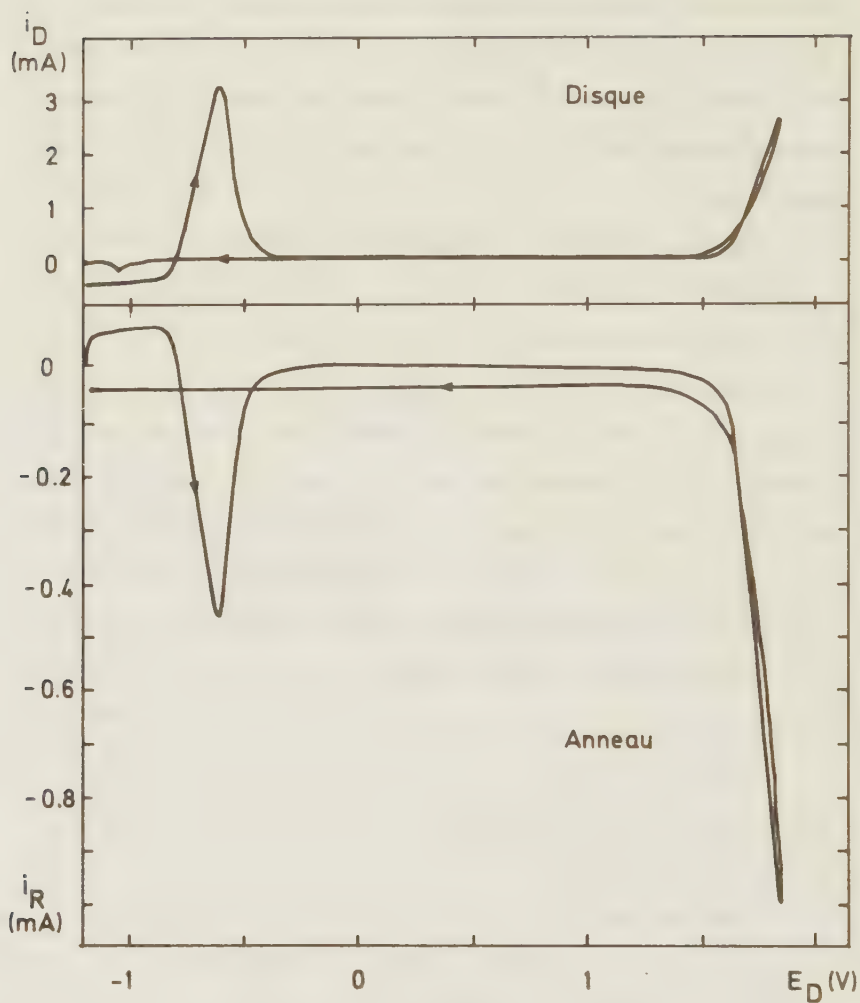


Figure 40. Courbe de polarisation potentiostatique sur le disque et la réponse correspondante sur l'anneau.

Vitesse de balayage : $0,01 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$. $E_R = -1,2 \text{ V}$

$\omega = 262 \text{ sec}^{-1}$. Electrode RRDE Sn-Sn.

l'oxygène et non pas pour une transformation de la couche d'oxyde.

Nous avons effectué ces mesures ($i_D = f(E_D)$ à $0,001 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$, $E_R = -1,2 \text{ V}$) avec l'électrode Sn-Sn à différentes vitesses de rotation.

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure 41

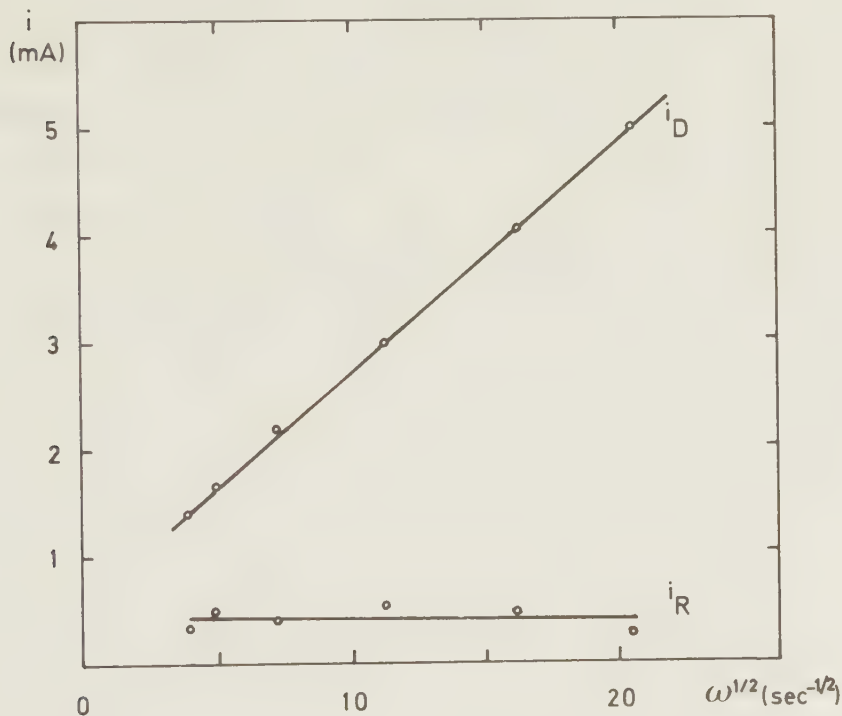


Figure 41. Variation des courants des pics i_D et i_R
en fonction de $\omega^{1/2}$. Electrode : RRDE Sn-Sn

Le courant i_D augmente linéairement avec $\omega^{\frac{1}{2}}$ tandis que le courant i_R correspondant reste à peu près constant. Une autre série d'expériences avec une vitesse de balayage sur le disque de $0,01 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$, conduit aux mêmes constatations. Ceci indique que l'augmentation de la vitesse de rotation ne produit pas une plus grande quantité d'espèces solubles.

Afin d'identifier les produits de la réduction, nous avons alors procédé à des essais avec une électrode Sn-Pt. L'expérience consiste à faire une oxydation potentiostatique sur le disque en Sn ($i_D = 6,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) et à collecter les produits oxydés solubles sur l'anneau en platine maintenu à $-1,2 \text{ V}$, la vitesse angulaire ω étant de 262 sec^{-1} . Après une durée de 9 min., l'anneau perd son aspect brillant initial et est complètement recouvert par une couche de couleur grisâtre. Nous avons effectué des courbes voltamétriques sur ce dépôt. Les voltamogrammes sont identiques à ceux obtenus avec une électrode en Sn pur. La plus grande partie du courant mesuré sur l'anneau lors de l'oxydation du disque provient donc de la réduction de l'étain soluble.

Avec une tension de l'anneau (E_R) de -1 V , le courant mesuré est beaucoup plus faible; on observe seulement quelques taches grisâtres sur l'anneau, la plus grande partie de l'étain dissous n'étant pas réduite à cette tension. La figure 42 représente une coupe schématique de l'électrode après un essai potentiostatique.

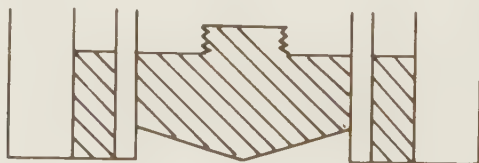


Figure 42 Coupe schématique de l'électrode à disque et anneau tournants après un essai potentiostatique sur le disque.

On voit que le disque est fortement attaqué sur le bord et prend la forme d'un cône. Cette observation peut être attribuée au fait que le déplacement est plus important lorsqu'on s'éloigne de l'axe de l'électrode, où la vitesse est nulle. Ce schéma montre que la surface de l'électrode, donc les conditions hydrodynamiques et la diffusion convective, sont considérablement modifiées au cours de l'expérience. Quelques courbes potentiostatiques transitoires sur le disque et les réponses correspondantes en courant sur l'anneau sont reproduites sur la figure 43. Nous avons effectué ces mesures avec des valeurs de tension anodique de -0,80 à -0,55 V. On voit sur cette figure des résultats obtenus avec les électrodes Sn-Sn, gamma-2-Sn et amalgame-Sn. Le courant de l'anneau est faible et ne varie pas de façon appréciable avec la vitesse de rotation de l'électrode comme dans le cas des courbes de polarisation (cf. fig. 41). Autrement dit, le rapport i_R/i_D diminue avec l'augmentation de ω . Le comportement potentiostatique du disque (Sn, gamma-2, amalgame) est assez semblable à celui obtenu pour $\omega=0$. (cf. § 4.3.3). Nous avons également effectué des courbes intentiostatiques transitoires à une vitesse angulaire de 262 sec^{-1} . Un courant du disque de 5 mA a été utilisé pour l'électrode Sn-Sn (fig. 44), préalablement réduite. Sur cette figure, la courbe supérieure représente la variation de la tension du disque E_D au cours du temps. Le premier palier est dû à l'étain, le second au dégagement de l'oxygène. A l'inversion du sens du courant, un petit palier cathodique apparaît puis à des tensions plus négatives l'hydrogène se dégage. La réponse i_R-t observée sur l'anneau est représentée par la courbe inférieure de cette figure. On voit que le courant cathodique de l'anneau augmente pour atteindre une valeur maximale puis décroît lorsque le disque est passivé. Ensuite, le courant i_R augmente

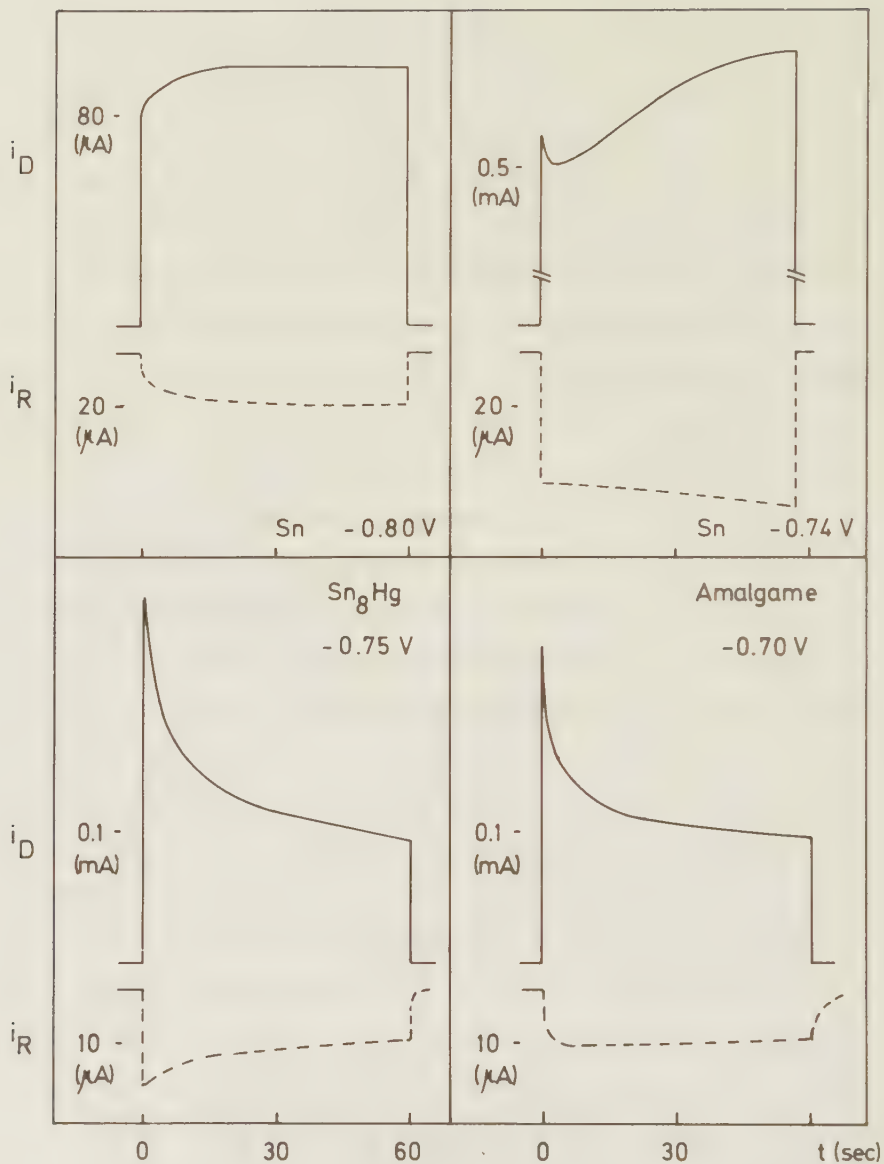


Figure 43. Courbes potentiostatiques transitoires sur le disque et les réponses correspondantes sur l'anneau. $E_R = -1,2 \text{ V}$, $\omega = 262 \text{ sec}^{-1}$.
 — disque, - - - anneau.

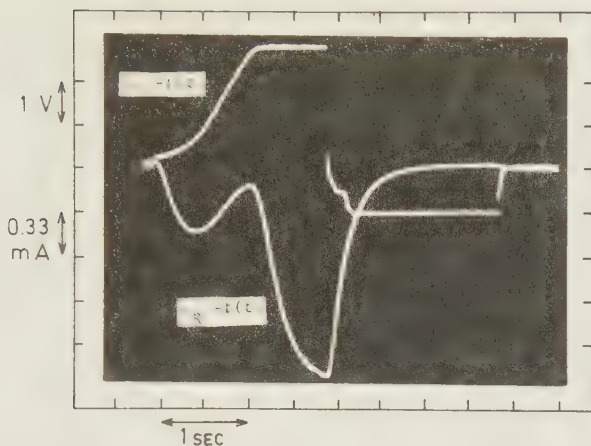


Figure 44. Courbe intensiostatique anodique et cathodique sur le disque et la réponse correspondante sur l'anneau.

Electrode : RRDE Sn-Sn, $i_D = \pm 5 \text{ mA}$, $E_R = -1,2 \text{ V}$, $\omega = 262 \text{ sec}^{-1}$

de nouveau, correspondant à la réduction de l'oxygène produit sur le disque. A l'inversion du sens du courant sur le disque, i_R tombe à sa valeur initiale.

Les figures 45 et 46 représentent des courbes intensiostatiques obtenues avec un courant de 1 mA pour gamma-2 et l'amalgame respectivement. On impose d'abord un courant cathodique sur le disque (dégagement d'hydrogène). Par la suite, lors du cycle anodique, un comportement essentiellement semblable à celui de l'étain est obtenu. En effet, pour gamma-2-Sn, le courant de l'anneau augmente rapidement puis se stabilise pendant la durée du palier anodique observé sur le disque. Lorsque celui-ci est passivé, la dissolution est inhibée et le courant de l'anneau diminue. L'augmentation ultérieure de i_R est due à la réduction de l'oxygène. A la réduction, on n'observe pas vraiment un palier mais plutôt une petite inflexion. Remarquons que le cycle suivant montre un palier anodique plus

court et un courant i_R plus faible suggérant que la quantité soluble devient moins importante. Pour l'amalgame, le courant i_R est beaucoup plus faible, bien que le courant du disque soit le même. On observe deux maximums sur la courbe i_R-t , attribués à l'étain et à l'argent. Lors de l'inversion du sens du courant, i_D présente deux petits paliers dus à la dissolution des oxydes d'argent et d'étain, auxquels correspondent deux petits pics sur la courbe i_R . Lors du deuxième cycle, nous pouvons faire les mêmes remarques que dans le cas de gamma-2.

Le rapport des charges mesurées sur l'anneau et sur le disque est égal à 0,16, 0,21 et 0,11 pour Sn, gamma-2 et l'amalgame respectivement; ces valeurs sont en assez bon accord avec le rapport i_R/i_D trouvé lors des courbes de polarisation.

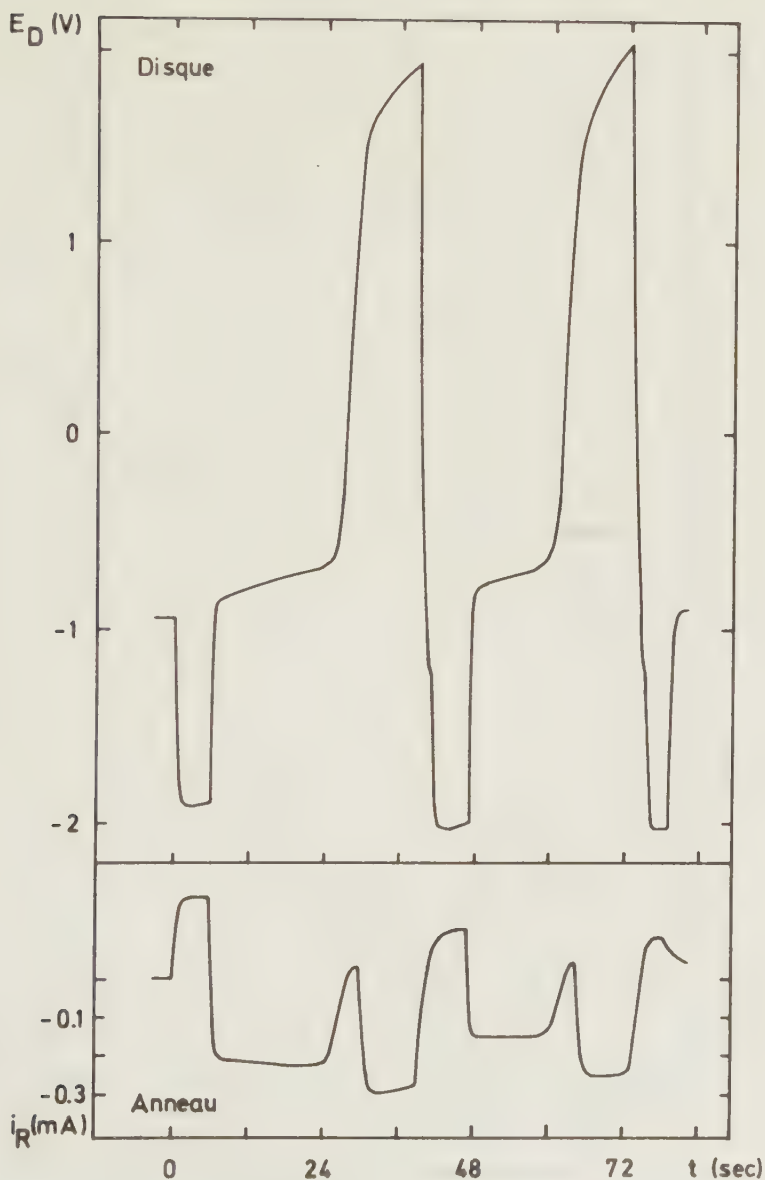


Figure 45. Courbe intentiostatique anodique et cathodique successive sur le disque et la réponse correspondante sur l'anneau.
 Electrode: RRDE gamma 2-Sn, $i_D = \pm 1 \text{ mA}$, $E_R = -1,2 \text{ V}$, $\omega = 262 \text{ sec}^{-1}$.

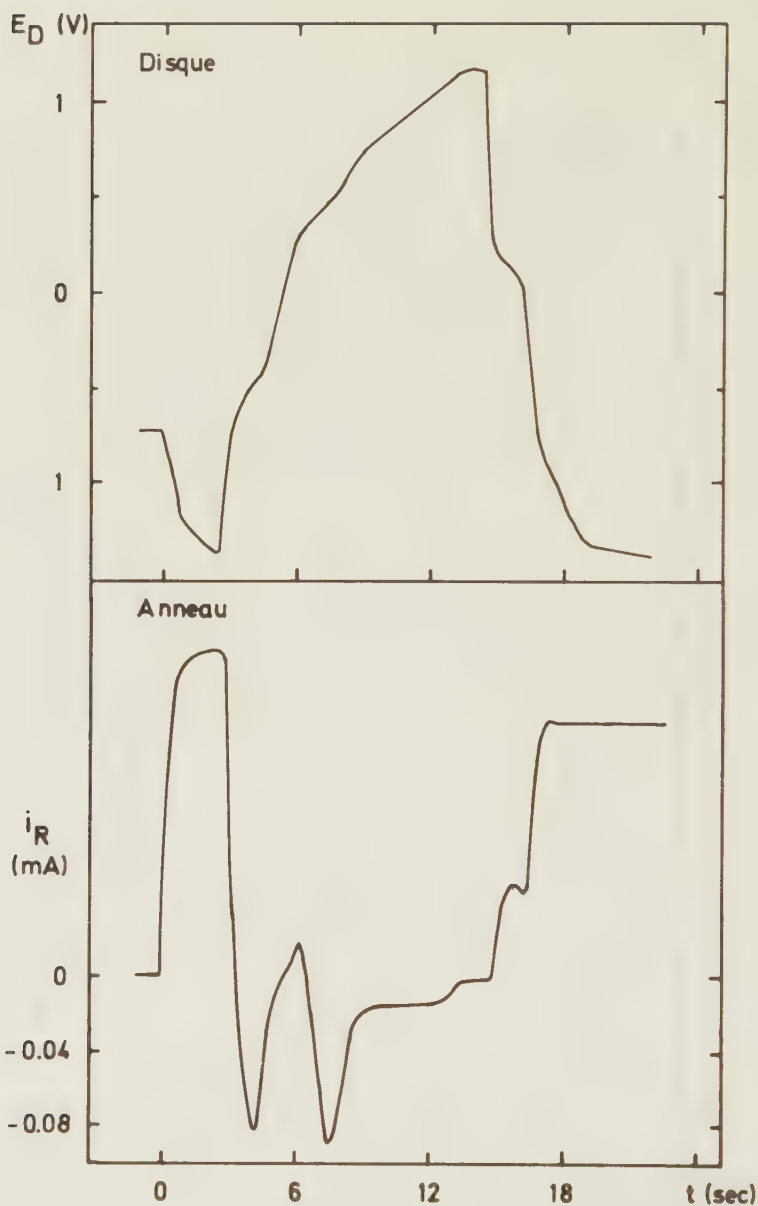


Figure 46. Courbe intentiostatique anodique et cathodique sur le disque et la réponse correspondante sur l'anneau.

Electrode : RRDE amalgame-Sn, $i_D = \pm 1$ mA, $E_R = -1,2$ V, $\omega = 262 \text{ sec}^{-1}$.

4.3.8 Discussion

Tension de corrosion. Les valeurs de tension que nous avons trouvées pour Sn(-0,82 V) et gamma-2 (-0,83 V) sont assez proches de celles calculées. Pour la réaction



on a la relation (70)

$$\begin{aligned} E_0 &= -0,091 - 0,059 \text{ pH} \\ &= -0,77 \text{ V vs ECN à pH } 6,7 \end{aligned}$$

Les résultats obtenus dans ce cas peuvent donc être attribués à la formation de Sn(OH)_2 et/ou SnO , la tension de ces deux systèmes étant proche l'une de l'autre. Cette observation a été confirmée par des essais intensostatiques. En effet, lors de l'imposition d'un courant cathodique, nous avons constaté que le palier de réduction de la couche formée en solution (sans polarisation) se situe à la même tension que celle correspondant à la réduction de l'oxyde formé dans l'air. Dans le cas de l'amalgame, la tension de corrosion prend une valeur de -0,35 V et ne peut pas être attribuée a priori à la formation de Sn(OH)_2 . Cependant, lors des mesures intensostatiques, nous avons observé un palier cathodique correspondant à la réduction de l'hydroxyde d'étain; nous pensons donc que la phase gamma-2, qui est la plus active, est effectivement recouverte de Sn(OH)_2 et que la tension de corrosion mesurée correspond en partie à la réaction mentionnée plus haut. Notons encore qu'en solution de phosphate, les anions HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- peuvent s'adsorber à la surface de l'électrode et s'incorporer dans la couche d'oxyde, ce qui est confirmé par l'étude à la microsonde.

Courbe de polarisation potentiostatique. Les courbes de polarisation obtenues avec Sn, gamma-2 et l'amalgame (fig. 24) ont permis de montrer dans les trois cas que le pic de passivation est dû à l'oxydation de l'étain.

La tension du pic de $-0,7$ V est assez proche de la valeur du système $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{OH})_2$ et $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{OH})_4$ (70), ce qui suggère que la formation d'un mélange de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ et $\text{Sn}(\text{OH})_4$ a lieu à la surface de l'électrode.

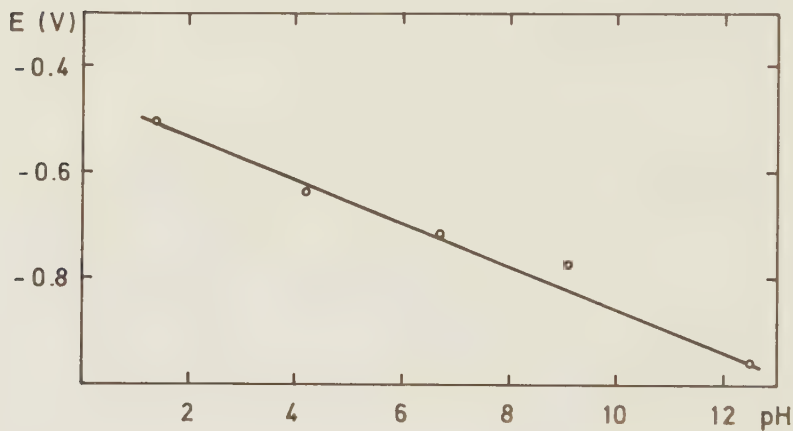


Figure 47 . Variation de E_p en fonction du pH

Sur la figure 47 nous avons reporté la tension du pic E_p en fonction du pH. Ces mesures ont été effectuées dans les solutions suivantes :

pH = 1,4 $2 \cdot 10^{-1} \text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$

pH = 4,2 $2 \cdot 10^{-1} \text{ M } \text{NaH}_2\text{PO}_4$

pH = 6,7 $10^{-1} \text{ M } \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 10^{-1} \text{ M } \text{K}_2\text{HPO}_4$

pH = 9,1 $2 \cdot 10^{-1} \text{ M } \text{K}_2\text{HPO}_4$

pH = 12,5 $2 \cdot 10^{-1} \text{ M } \text{Na}_3\text{PO}_4$

La dépendance de E_p avec le pH confirme la formation d'une couche d'hydroxyde d'étain. De plus, la tension du pic ne varie pas d'une façon significative avec la concentration en ions PO_4^{---} entre 10^{-2} et $10^{-1}M$. Par contre, E_p devient moins négatif lorsque $[PO_4^{---}] = 1M$, indiquant qu'il se forme alors des complexes solubles avec les anions phosphates.

Dans le but d'identifier la composition de la couche anodique formée lors de l'oxydation, nous avons examiné quelques échantillons à la microsonde. Des profils des rayons X obtenus pour gamma-2 après une électrolyse à $11,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 10 min. ainsi qu'une photographie représentant une coupe de l'échantillon, sont reproduits à la figure 48. On peut constater que la couche a une épaisseur d'environ 7μ et est relativement uniforme. Elle est constituée principalement de Sn, O et P, la concentration en Hg étant beaucoup plus faible. Ceci semble confirmer que lors de la réaction anodique, l'étain oxydé précipite avec les anions présents à l'interface métal-solution.

La couche formée sur l'étain pur après une courbe de polarisation à $0,001 \text{ V.sec}^{-1}$ a une épaisseur d'environ 4μ . L'analyse à la microsonde montre qu'elle est composée aussi de Sn, P et O. Pour l'amalgame, après une oxydation intensostatique à $11,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 35 min. on observe une couche anodique d'environ 4μ . Dans ce cas, la couche n'est pas uniforme, à cause de l'hétérogénéité de l'amalgame. En effet, le profil des rayons X pour P et O varie selon l'endroit examiné. Nous avons également analysé la surface d'une électrode d'étain par la spectroscopie des photoélectrons (ESCA).

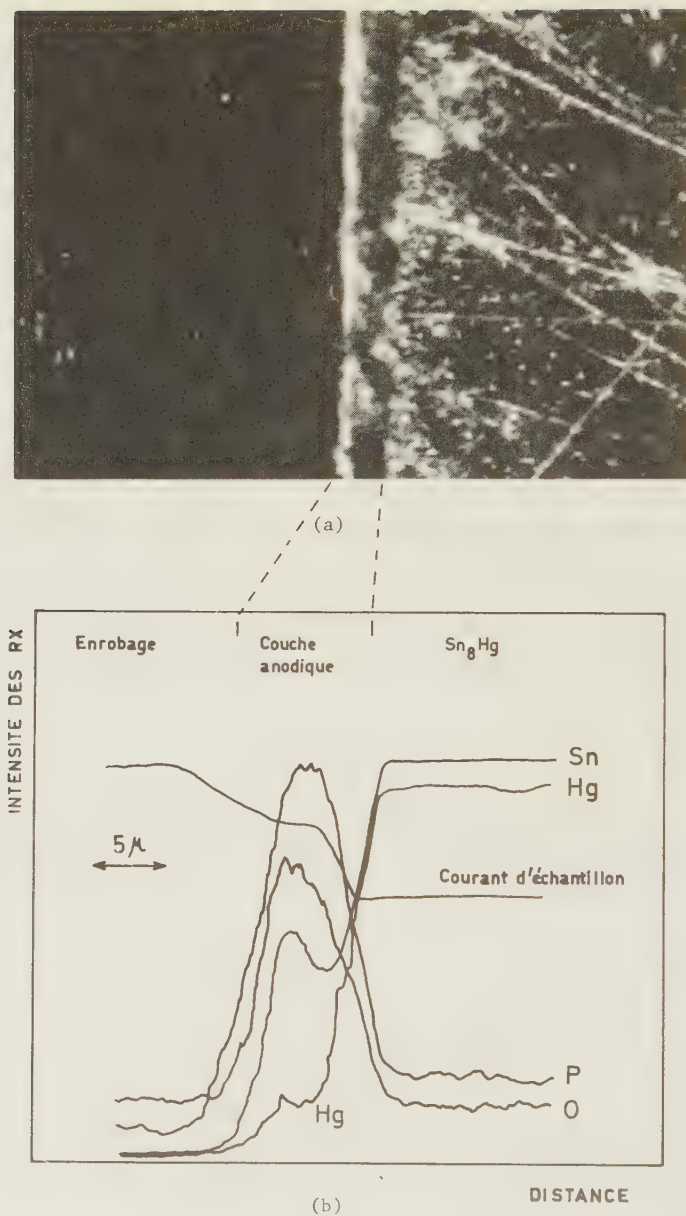


Figure 48. Micrographie de la couche anodique formée sur Sn₈Hg (a) et profil des rayons X correspondant (b)

Les échantillons ont été polarisés à différentes tensions durant 11 h: -0,75, -0,70, -0,60 et -0,50 V. Par comparaison avec les énergies de liaison de l'étain métallique et de divers composés d'étain, les pics observés à -0,75 V résultant de la déconvolution du signal $3d^{5/2}$ ont pu être attribués à l'étain métallique (à faible énergie de liaison), à l'étain (II) et l'étain (IV) (énergie de liaison plus grande). A -0,70 V, les signaux photoélectroniques correspondant à l'étain métallique et l'étain (IV) sont obtenus. A partir de cette tension, seulement l'étain(IV) est présent.

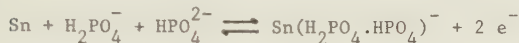
Les échantillons soumis à une impulsion intentiostatique (11,3 mA.cm⁻² pendant 30 min.) ou à un balayage potentiostatique (0,001 V.sec⁻¹) conduisent aux mêmes résultats. Les spectrogrammes obtenus permettent de déterminer la proportion relative de divers éléments présents dans l'échantillon. Dans notre cas, le rapport pour Sn : O : P est de 1 : 4 : 0,5. Nous avons comparé ce résultat avec celui obtenu pour le composé $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ analysé à l'ESCA. Le rapport observé est, dans ce cas, de 1 : 8,5 : 2 ce qui correspond assez bien au composé examiné. On peut donc déduire que la couche formée anodiquement n'est pas constituée de phosphates dans un rapport simple, mais qu'il peut s'agir de l'hydroxyde d'étain contenant des phosphates adsorbés ou d'un mélange de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ - $\text{SnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce dernier peut s'hydrolyser en milieu aqueux pour donner du phosphate basique d'étain $(\text{Sn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O})(74)$. La présence du film d'oxyde a été également observée dans l'acide phosphorique par Ragheb et coll. (75) et en milieu tampon phosphate à pH 3,1 par Stirrup et coll. (76). Ces auteurs ont montré qu'après une polarisation anodique, la surface de l'électrode est recouverte de SnO_2 et de phosphate stanneux (75) ou de $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, SnO , SnO_2 (76); la quantité relative de ces deux derniers composés dépendant des conditions opératoires.

Signalons qu'en milieu phosphate contenant 10^{-1} M de chlorure, l'analyse à la microsonde montre que la couche formée anodiquement sur l'étain (courbe de polarisation à $0,001 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$) contient du phosphore et de l'oxygène. Le signal pour le chlore n'est obtenu qu'occasionnellement selon l'endroit étudié. Ces observations suggèrent que les ions chlorures ne participent pas à la formation de la couche mais s'adsorbent à la surface de l'électrode. Le caractère agressif de ces ions est masqué par l'effet d'inhibiteur des ions phosphates.

Comportement potentiostatique transitoire. Les résultats obtenus avec l'étain lors de ces mesures montrent, pour des faibles valeurs de surtension, qu'il y a dissolution de l'électrode, le courant augmentant continuellement (fig.25a). Avec des surtensions plus grandes, le comportement transitoire est caractéristique d'un phénomène de nucléation et de croissance d'un film. La surface de l'électrode après polissage est relativement uniforme. Cependant des petites particules d'oxydes peuvent être présentes et servir de sites pour la nucléation et croissance d'un film à la surface de l'électrode. Dans notre cas, ce phénomène ne semble pas débiter de façon importante à des tensions plus cathodiques que $-0,65 \text{ V}$. A partir de $-0,55 \text{ V}$, la décroissance du courant suggère que l'électrode est à l'état passif. Pour gamma-2 et l'amalgame, nous n'avons pas observé de courbes transitoires croissantes; dans tout le domaine de tension étudié, le courant est constant ou diminue faiblement, vraisemblablement à cause de l'équilibre entre la dissolution et la formation d'une couche passivante.

Voltamétrie cyclique. La relation linéaire entre i_p et $v^{1/2}$ suggère que la réaction anodique est limitée par la diffusion. D'autre part, le rapport Q_c/Q_a , toujours inférieur à 1, peut être attribué à la formation

des espèces solubles lors de l'oxydation. La réaction suivante a été proposée par Awad (73) :



Cependant, l'analyse de la couche anodique indiquant surtout la présence de $\text{Sn}(\text{OH})_4$, la réaction suivante est certainement prédominante :



Ainsi, la diffusion de OH^- ou $\text{Sn}(\text{OH})^+$ serait déterminante pour la vitesse de corrosion de l'étain, avant la formation d'une couche passivante ($\text{Sn}(\text{OH})_4$). Les particules d'hydroxyde fraîchement précipité sont certainement de petites dimensions. La couche initiale est donc hydratée et poreuse ce qui favorise sa dissolution ainsi que l'adsorption d'autres anions présents en solution.

Au cours du balayage de la tension anodique, la couche peut se déshydrater et devient plus compacte permettant le dégagement de l'oxygène à des valeurs de tensions très anodiques.

Courbes intentiostatiques transitoires. L'absence de variation caractéristique de la relation $i\tau^{\frac{1}{2}}$ avec i suggère également que la réaction anodique est contrôlée par la diffusion, selon les réactions indiquées dans le paragraphe précédent.

La concentration C^* des espèces solubles peut donc être estimée selon la relation de Sand

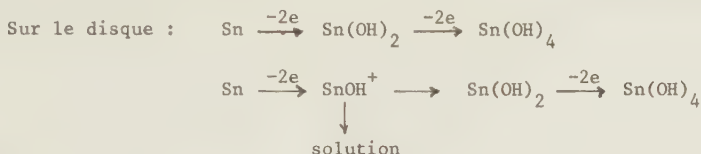
$$i\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{nF(MD)^{\frac{1}{2}}C^*}{2}$$

Cette relation n'est valable que lorsque les espèces électroactives sont présentes au sein de la solution. Dans notre cas, on peut admettre qu'une certaine quantité d'espèce soluble se forme rapidement à la surface de l'électrode lors de l'imposition du courant anodique. En

utilisant une valeur de $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, on obtient, dans le cas de l'étain, $C^* = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, ce qui est très proche de la solubilité de SnO dans l'eau : $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (77). La valeur de C^* n'est qu'une simple approximation puisque le coefficient de diffusion D n'est pas connu. L'étude de la réduction de la couche d'oxyde, formée lors d'une impulsion anodique intentiostatique, montre que la tension atteinte lors de sa formation joue un rôle déterminant quant aux caractéristiques de cette couche. En effet, elle est d'autant plus difficile à réduire que la tension atteinte lors de sa formation est plus positive. Cette observation indique que la couche se transforme et devient plus compacte confirmant ainsi les résultats de la voltamétrie cyclique.

Electrode à disque et anneau tournants. La relation entre i_p et $\omega^{\frac{1}{2}}$ est linéaire pour l'étain confirmant que la réaction est contrôlée par la diffusion. D'autre part, la tension E_p du pic varie avec la rotation : plus la vitesse de rotation est grande, plus la tension E_p devient anodique, ce qui suggère que la passivation est provoquée par un mécanisme de dissolution-précipitation. Il ne semble pas que ce soit le cas pour l'amalgame, car le courant i_p n'augmente pas linéairement avec $\omega^{\frac{1}{2}}$. Les essais réalisés avec une électrode Sn-Sn ont montré que le courant i_R observé ne varie pratiquement pas avec la rotation. Nous avons vérifié que ceci n'était pas dû à une interférence électrique des deux potentiostats utilisés ou à la légère excentricité de notre électrode. Le fait que nous observons un courant i_R constant en fonction de ω peut être expliqué par la formation d'espèces non réductibles durant le transfert du disque à l'anneau. De plus, l'augmentation de ω favorise essentiellement la formation d'espèces insolubles sur le disque.

Les résultats obtenus avec l'électrode à disque et anneau tournants peuvent être représentés par le schéma suivant :



Pour simplifier nous ne tenons compte que l'intermédiaire SnOH^+ bien que la formation d'autres complexes soit possible. Selon ce schéma, la faible valeur du facteur de collection observée expérimentalement est due à l'hydroxyde d'étain formé soit directement sur l'électrode soit en solution entre le disque et l'anneau.

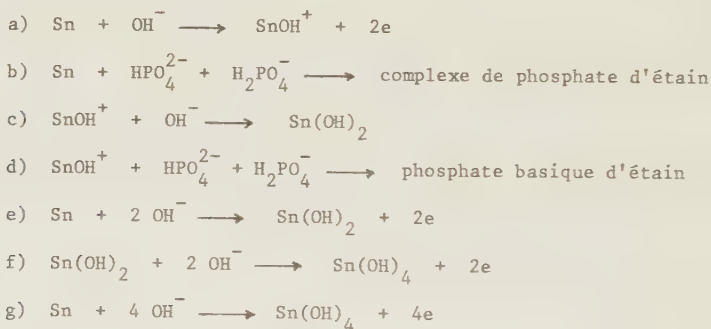
La charge moyenne de réduction sur l'anneau est de 5,5 mC. A l'aide du facteur de collection N, on peut déterminer la charge correspondante à la formation de l'espèce soluble sur le disque :

$$\begin{aligned} i_D &= \frac{i_R}{N} \\ \text{ou} \quad Q_D &= \frac{Q_R}{N} \\ Q_D &= 13,1 \text{ mC} \end{aligned}$$

Cette charge correspond à une concentration d'étain (II) de $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Lors du même calcul effectué à partir des courbes intensitostatiques transitoires sur le disque, on obtient : $5,4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ et $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ pour gamma-2 et l'amalgame respectivement. Ces valeurs sont plus grandes que la solubilité de l'hydroxyde stanneux et stannique en milieu neutre, le produit de solubilité de Sn(OH)_2 et Sn(OH)_4 étant égale à $1,4 \cdot 10^{-28}$ et 10^{-56} respectivement (78). Remarquons que

contrairement à une électrode stationnaire, lors de la rotation, le gradient de pH n'est pas très important et l'hydroxyde formé ne sera pas dissous par une diminution locale de pH mais sera éjecté vers l'anneau sans être réduit. D'autre part, au cours de la dissolution, la surface du disque change et il en résulte une modification des conditions de transfert de matière du disque à l'anneau, donc une variation du facteur de collection.

D'après tous les résultats expérimentaux obtenus, nous proposons le mécanisme suivant pour la passivation de l'étain en milieu phosphate neutre :



Les réactions a) et b) conduisent à la formation des produits solubles.

Le film passivant peut se former par les réactions c), d) et f). La réaction e) est proposée pour représenter la formation directe de l'hydroxyde stanneux. A des tensions plus anodiques, l'existence de l'étain(IV) est représentée par f) et g).

Deux phénomènes peuvent se produire : la dissolution de l'électrode d'une part, la nucléation et la croissance d'un film d'autre part. Au cours de la croissance du film, la dissolution peut avoir lieu à travers les pores et les surfaces libres et ne s'arrêtera que

lorsqu'il y aura formation d'hydroxyde sur celles-ci. Il peut également se former du phosphate, de l'hydrogénophosphate ou du phosphate basique d'étain mais en quantités moins importantes. La présence des phosphates dans la couche formée sur l'électrode est due probablement à des phénomènes d'adsorption. Quant à la passivation de gamma-2 et de l'amalgame, elle procède vraisemblablement par un mécanisme semblable; cependant nous avons observé une corrosion moins importante de ces deux matériaux par rapport à l'étain.

5. CONCLUSION

Le but principal de ce travail était d'apporter des informations nouvelles sur le comportement électrochimique de Sn, de la phase gamma-2 et de l'amalgame dentaire, puis d'examiner dans quelle mesure ces renseignements pouvaient être utilisés pour une meilleure compréhension du comportement de l'amalgame dentaire dans les conditions réelles en bouche.

Dans une première partie, nous avons procédé à l'étude de l'amalgame et de ses phases en milieu chlorure par des courbes de polarisation potentiostatique et des courbes intentiostatiques transitoires.

Il ressort de ce travail que :

- L'attaque anodique de l'amalgame et de gamma-2 est due principalement à la présence de l'étain dans ces matériaux.
 - L'amalgame se passive plus rapidement, c'est-à-dire avec une charge anodique plus petite que celle requise par l'étain et gamma-2.
 - La dissolution de l'amalgame ne se limite pas seulement à l'étain, mais concerne aussi l'argent et le mercure à des tensions plus anodiques.
- L'examen à la microsonde a permis de confirmer ces résultats.
- Au cours de la réaction anodique, environ 2/3 de la charge est consommée pour produire des espèces solubles, ou non adhérentes à la surface de l'électrode.
 - Le comportement anodique de Sn, gamma-2 et de l'amalgame est fortement influencé par la concentration des ions chlorures.
 - Les différentes phases ainsi que les métaux purs, peuvent être classées selon le courant du pic des courbes de polarisation dans l'ordre de noblesse décroissante suivante : $\text{Hg} > \text{Ag}_2\text{Hg}_3 > \text{Ag}_3\text{Sn} > \text{Ag} > \text{Amalgame} > \text{Sn} > \text{Sn}_8\text{Hg}$.

En résumé, cette première partie a permis de mettre en évidence le caractère actif de la phase gamma-2 présent dans l'amalgame dentaire en milieu chlorure. Cependant, lors de la corrosion, la formation des hydroxyde ou

hydroxychlorure d'étain permet une passivation rapide empêchant la corrosion de se propager. Les autres phases (γ , $\gamma-1$) plus nobles ne seront attaquées qu'à des tensions plus anodiques, conduisant à la formation de AgCl et Hg_2Cl_2 . Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés généralement dans la littérature.

La deuxième partie de ce travail a consisté en une étude du comportement électrochimique de Sn, de $\gamma-2$ et de l'amalgame en milieu tampon phosphate. Des techniques telles que la voltamétrie cyclique, l'impulsion potentiostatique et intentiostatique et l'électrode à disque et anneau tournants, ont été utilisées. Ces méthodes permettent de diminuer certaines difficultés rencontrées lors de la réalisation d'une courbe de polarisation lente, en particulier le changement de pH à l'interface électrode-solution et la modification de l'état de surface de l'électrode. Il ressort de ce travail que :

- L'attaque anodique de l'amalgame et de $\gamma-2$ est causée par la présence de l'étain.
- Toutes les électrodes sont recouvertes par une fine couche d'oxyde initiale, qui une fois réduite peut se reformer rapidement en solution. L'état initial de la surface de l'électrode est donc important.
- La réaction anodique produit une quantité constante d'espèces solubles
- La couche passivante est constituée d'hydroxyde et de phosphate basique d'étain. Elle est uniforme à la surface des électrodes Sn et $\gamma-2$, ce qui n'est pas le cas pour l'amalgame.
- Deux phénomènes peuvent se produire à l'électrode : la dissolution d'une part, la nucléation et la croissance d'un film d'autre part. La passivation ne peut avoir lieu que lorsque la surface de l'électrode est complètement recouverte par un film protecteur.

- Les ions phosphates jouent un rôle important dans le processus de corrosion des électrodes étudiées. En effet ces ions qui sont toujours présents dans la salive, favorisent la formation d'un film passivant et masquent ainsi l'action agressive des ions chlorures.

En résumé on peut conclure que lors de la corrosion, la phase gamma-2 est le principal responsable de la détérioration de l'amalgame. Cependant il peut se former une couche d'oxyde à la surface des phases les moins nobles, les protégeant contre une dissolution ultérieure. L'extrapolation au comportement dans les conditions naturelles est un problème délicat à cause de la complexité de l'amalgame et du milieu environnant. En effet, deux amalgames ne sont jamais complètement identiques car leur préparation fait intervenir des réactions de surface. De plus l'amalgame subit des efforts mécaniques considérables à cause de la mastication. Néanmoins nos résultats expérimentaux permettent de prévoir une dissolution de l'étain lors de la corrosion de l'amalgame en bouche. Cette dissolution n'est cependant pas importante en absence d'une polarisation extérieure. De plus une couche passivante peut se former rapidement à la surface de l'amalgame entravant le passage du courant.

En conclusion, les diverses méthodes électrochimiques utilisées apparaissent comme une voie intéressante pour l'étude des alliages dentaires. Les connaissances acquises pourront contribuer au développement de nouveaux matériaux.

Bibliographie

- 1) Nally J.N., Matériaux et alliages dentaires, Ed. Julien Prelat
Paris 5e, 1964
- 2) Guide to Dental Materials and Devices, American Dental Association,
6th Ed., 1972-73, p. 168-71
- 3) Craig R.G., Peyton F.A., Restorative Dental Materials, C.V. Mosby
Company, 5th Ed., 1975
- 4) Wirjosumarto H., Diss. Abstr. Int. B, 1974, 34(10), 4992-3
- 5) Joyner R.A. et Knight W.A., J. Chem. Soc., 1913, 103(2), 2247-62
- 6) Gayler M.L.V., J. Inst. Met., 1937, 60, 407
- 7) Mofett J.C., Ryge G. et Barkow A.G., J. Appl. Phys., 1952, 23(10),
1188-9
- 8) Fairhurst C.W. et Ryge G., Advances in X-Ray Analysis, Plenum Press
Inc., 1961, Vol. 5, 64-70
- 9) Wing G., Aust. Dent. J., 1966, 11, 105-13
- 10) Jorgensen K.D., Nat. Bur. Standards, Spec. Publication No 354, 1972, 33-41.
- 11) Wawner F.E. et Lawless K.R., IADR 50th Session, Abstr. No 56, 1972
- 12) Johnson L.B., IADR 49th Session, Abstr. No 23, 1971
- 13) Mahler D.B., IADR 49th Session, Abstr. No 14, 1971
- 14) Waterstrat R.M., J. Am. Dent. Ass., 1969, 78, 536-41
- 15) Rubinstein J., Illinois Dent. J., 1960, 29, 817-19
- 16) Eintracht F., J.D.A. South Africa 1960, 15, 358-63
- 17) Modjeski P.J., Materials Protection, 1966, 5(4), 41-43
- 18) Jorgensen K.D. et Saito T., Acta Odont. Scand., 1970, 28 (1) 129-42
- 19) Von Fraunhofer J.A. et Staheli P.J., Brit. Dent. J., 1971, 130, 522-24.
- 20) Makowska A., Rev. Stomat. (Paris) 1970, 71 (7), 571-75
- 21) Skimmer E.W. et Phillips R.W., The Science of Dental Materials,
W.B. Saunders, 7e Ed., 1973
- 22) Mateer R.S. et Reitz C.D., IADR 49th session, Abstr. No 18
- 23) Hansen M. et Anderko K., Constitution of Binary Alloys, Mc Graw Hill,
New York, 2e Ed., 1958
- 24) Johnson L.B. et Lawless K.R., IADR 44th Session, Abstr. No 275,
1966
- 25) Tsyb P.P. et Kozlovsky M.T., J. Appl. Chem. USSR., 1951, 24, 955-66
- 26) Rumpel M.L., Davidson A.W. et Kleinberg J., Inorg. Chem. 1964, 3, 935-39.

- 27) Shams El Din A.M. et Kamel L.A., *Electrochem.Acta*, 1972, 17, 491-501
- 28) Guthrow C.E., Johnson L.B. et Lawless K.R., *J. Dent.Res.*, 1967, 46, 1372-81
- 29) Johnson L.B., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1970, 4, 269-74
- 30) Sarkar N.K., Thèse, Northwestern University 1973
- 31) Sarkar N.K. et Greener E.H., *J. Oral Rehab.*, 1975, 2, 49-62
- 32) Wagner E., *Deutsch Zahnärztl.Z.*, 1962, 17, 99-106
- 33) Kyselova J., Zajicek O. et Vahl J., *Deutsch Zahnärztl.Z.*, 1968, 23, 631-41
- 34) Otani H., *J. Osaka Univ. Dent.Sch.*, 1970, 10, 1-14
- 35) Marek M. et Hochman R.F., *IADR 50th, 51st Sessions*, 1972, 1973
- 36) Sarkar N.K. et Greener E.H., *J. Dent. Res.*, 1974, 53 (4) 925-32
- 37) Schoonover I.C. et SonderW., *J. Am.Dent.Ass.*, 1941, 28, 1278-91
- 38) Fusayama J., Katayori J. et Nomoto S., *J. Dent. Res.*, 1963, 42 (5), 1183-97
- 39) Matono R., *J. Jap. Stomat.Sco.*, 1970, 37 (2), 78-88
- 40) Von Fraunhofer J.A. et Staheli P.J., *Brit. Dent. J.*, 1972, 132, 357-62
- 41) Carter D.A., Ross T.K. et Smith D.C., *Brit.Corros.J.*, 1967, 2, 199-205
- 42) Nagai K., *Nat. Bur. Standards, Spec. Publication*, 1972, 354, 201-5
- 43) Do Duc H. et Tissot P., *Chimia*, 1975, 29 (1), 19-20
- 44) Abadir B.S., *Corros.Sci*, 1977, 17, 219-24
- 45) Mueller H.J., Sarkar N. et Greener E.H., *IADR 48th Session Abstr.* No 125, 1970
- 46) Yata M., Ikejiri S. et Yoshimura C., *J. Jap. Res. Soc. Dent. Mater. Appliances* 1971, 23, 102-7
- 47) Stoner G.E., Senti S.E. et Gileadi E., *J. Dent. Res.*, 1971, 50 (6) 1647-53
- 48) Habu H., *J. Nihon Univ. School Den.*, 1960, 2, 127-30
- 49) Mueller H.J., Greener E.H. et Crimmins D.S., *IADR 45th Session, Abstr.* No 208, 1967
- 50) Shimizu M., Fusayama T. et Horibe T., *J. Dent. Res.*, 1971, 50 (2), 445-49
- 51) Svare C.W. et Kai Chiu Chan, *J. Dent. Res.*, 1972, 51, 44-47
- 52) Richard T.J., *US Nat. Tech. Inform. Serv.*, AD Rep. No 770089/1GA, 106p., 1971
- 53) Nakai H. et Ishizaki N., *J. Osaka Dent. Univ.*, 1971, 5 (1), 40-57

- 54) Greener H.E. et Sarkar N.K., IADR 49th Session, Abstr. No 17, 1971
- 55) Lee L.H., Thèse, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N.Y. 1969
- 56) Akimov G.V., Théorie et méthodes d'essais de la corrosion des métaux, Dunod Paris, 1957
- 57) Adams R.N., Electrochemistry of Solid Electrodes, Ed. M. Dekker, New York, 1969
- 58) Rossiter B.W., Technique of Chemistry, Vol. I, Physical Methods of Chemistry, Ed. A. Weissberger, Wiley Interscience, 1971
- 59) Nicholson R.S. et Schain I., Anal.Chem., 1964, 36, 706-23
- 60) Muller W.J., Die Bedeckung Theorie der Passivitat der Metalle und ihre experimentelle Begrundung, Verlag Chemie, 1933
- 61) Lorenz W., Z. Phys.Chem. NF, 1959, 20, 95-102
- 62) Cornish D.C., Dibbs H.P., Feates F.S., Ives D.J.G. et Pittman R.W., J. Chem. Soc., 1962, 4104-18
- 63) Hedges E.S. Protective Films on Metals, Arnold, London, 1932
- 64) Just G. et Landsberg R., Z. Physik. Chem., 1964, 226 (3-4), 183-92., Electrochim. Acta, 1964, 9 (6), 817-26
- 65) Levich V.G., Acta Physicochim. USSR, 1942, 17, 257-307
- 66) Albery W.J. et Hitchman M.L., Ring-Disc Electrodes, Oxford University Press, 1971
- 67) Marek M., Communication privée (1973)
- 68) Hintermann H.E. et Suter E., Rev. Sci. Instr. 1965, 36 (11), 1610-4
- 69) Hoar T.P., Trans. Faraday. Soc., 1937, 33, 1152-67
- 70) Pourbaix M., Atlas d'équilibre électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars Cie Ed, 1963
- 71) Golubev A.I. et Kadyrov M.Kh., J. Appl. Chem. USSR., 1971, 44, 1316-19
- 72) Prytz M., Z. Anorg. Chem., 1928, 172, 147-66
- 73) Awad S.A. et Kassab A., J. Electroanal. Chem., 1969, 20, 203-12
- 74) Collins R.W., Diss. Abstr. Int. B, 1962, 23 (6), 1916-17
- 75) Ragheb A. et Kamel L.A., Corrosion, 1962, 18, 153t-7t
- 76) Stirrup B.N. et Hampson N.A., J. Electroanal. Chem., 1976, 73, 189-206.
- 77) Garrett A.B. et Heiks R.E., J.Am.Chem.Soc., 1941, 63, 562-7.
- 78) Lange's Handbook of Chemistry (11th Edition) Mc Graw-Hill Book Company, 1973



